



UNIVERSIDAD ANDRES BELLO

Facultad de ingeniería

Escuela de Ciencias de la Tierra

**DETERMINACION DE LA CINETICA DE LIXIVIACION POR AGITACION DE
UN RELAVE DE COBRE**

Tesis de grado

Para optar al grado de Licenciado en ciencias de la ingeniería e ingeniero Civil en
Metalurgia

Autor:

Ignacio Yves Vera Cárcamo

Profesor guía:

Javier Sierra Villalobos

Santiago de Chile

2019

AGRADECIMIENTOS

Existe un sinfín de personas a las cuales le quiero agradecer, ya que terminar la carrera de Ingeniero Civil en Metalurgia es un camino extenso, y fueron muchos los partícipes que de alguna forma me han enseñado desde un punto de vista académico y personal.

Agradecer con toda el alma a mis padres por todo el apoyo entregado desde el comienzo de este desafío, son mi motivación y referencia a seguir, ya que su sacrificio y esfuerzo son el combustible para continuar. No existen palabras para describir lo agradecido que estoy de ellos.

También agradecer a mi familia por todas las charlas motivacionales y el anhelo suministrado en cada instancia.

Agradecer profundamente a los profesores guías y especialmente al profesor Javier Sierra por su voluntad y comprensión en momentos difíciles para terminar la tesis, su ayuda y confianza fueron fundamentales. Además, agradecer a todos los docentes que tuve en el transcurso de la carrera, personas muy dispuestas y nobles a compartir su conocimiento.

Por otra parte, agradecer a excelentes amigos y amigas que se forjaron en la universidad desde el primer año; Gonzalo Ulloa, Marcela Villanueva, Joaquín Montecino y Ninoska Tapia, por su ayuda en el conocimiento y crecimiento personal.

Finalmente, al profesor José Miguel Huerta por la ayuda y disposición en el laboratorio de metalurgia de la universidad Andrés Bello.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Objetivo General	3
1.2. Objetivos Específicos	3
2. Ubicación y vías de acceso	4
2.1. Antecedentes geoquímicos del relave	4
2.2. Recolección de muestras	5
2.3. Mineralogía general de depósitos de ralves	6
3. Marco teórico	9
3.1. Termodinámica del proceso	9
3.2. Energía de activación	11
3.3. Cinética de lixiviación	13
3.4. Efecto de las especies de la ganga en la lixiviación	18
3.5. Diferencia entre lixiviación por agitación y en columna	19
4. Planificación experimental	22
4.1. Descripción general	22
4.1.1. Variables del sistema	22
4.2. Equipos	22
4.2.1. Materiales	23
4.2.2. Equipos de seguridad	23
4.3. Diseño experimental	24
4.3.1. Diagrama de bloques de las pruebas	24
4.4. Procedimiento experimental	25

4.4.1.	Generación de muestras sólidas para cada experiencia	25
4.4.2.	Montaje experimental.....	25
4.4.3.	Preparación de la solución ácida.	26
4.5.	Pruebas experimentales	27
4.5.1.	Lixiviación por agitación con H_2SO_4	27
5.	Resultados y discusión.....	29
5.1.	Balance metalúrgico.....	31
5.2.	Grado porcentual de recuperación de cobre en la lixiviación por agitación de relave en función del tiempo.	33
5.2.1.	Porcentaje de recuperación del cobre para la Prueba 1	33
5.2.2.	Porcentaje de recuperación del cobre para la Prueba 2	34
5.2.3.	Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 3	36
5.2.4.	Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 4	37
5.2.5.	Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 5	39
5.2.6.	Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 6	40
5.3.	Determinación de E_a para $[H^+]$	42
5.4.	Determinación de E_a para $[Cu^{+2}]$	45
6.	Conclusiones y recomendaciones para estudios posteriores	48
6.1.	Conclusiones	48
6.2.	Recomendaciones para estudios posteriores	49
7.	Referencias bibliográficas.....	50
8.	Anexos	52
8.1.	Cálculo del consumo de ácido teórico.....	52
8.2.	Cálculo en adición la de ácido sulfúrico al reactor	53

8.3. Procedimiento de la obtención de la constante de velocidad para $[H^+]$ 54

8.4. Procedimiento de la obtención de la constante de velocidad para $[Cu^{+2}]$
56

Índice de gráficos

Gráfico 1: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 1.	33
Gráfico 2: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 2.	35
Gráfico 3: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 3.	36
Gráfico 4: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 4.	38
Gráfico 5: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 5.	40
Gráfico 6: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 6.	41
Gráfico 7: Tendencia de la constante de velocidad en función de la temperatura para $[H^+]$	43
Gráfico 8: Determinación de E_a para $[H^+]$, $\ln(k)$ v/s $1/T$	44
Gráfico 9: Determinación de E_a para $[Cu^{+2}]$, $\ln(k)$ v/s $1/T$	47

Índice de ilustraciones

<i>Ilustración 1: Vías de acceso a la zona de estudio.....</i>	<i>4</i>
<i>Ilustración 2: Esquema del relave de la superficie, sometido a fenómenos de meteorización y oxidación.....</i>	<i>5</i>
<i>Ilustración 3: Puntos de muestreo y planta de tratamiento por imagen satelital...6</i>	
<i>Ilustración 4: Diagrama Eh-Ph para el sistema Cu-S-O-H₂O, concentración especies diluidas 0.1 M a 25°C.....</i>	<i>9</i>
<i>Ilustración 5: Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Fe-S-H₂O a 25°C, todos los solutos con actividad 0.1 M excepto Cu²⁺ a 0,01 M.</i>	<i>10</i>
<i>Ilustración 6: Representación gráfica de la Energía de activación.</i>	<i>12</i>
<i>Ilustración 7: Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar.....</i>	<i>13</i>
<i>Ilustración 8: Esquema de las etapas de lixiviación de una partícula de mineral oxidado y sulfurado de cobre.</i>	<i>14</i>
<i>Ilustración 9: Determinación del control químico o difusional a partir de curvas de recuperación.....</i>	<i>15</i>
<i>Ilustración 10: Representación esquemática de resultados experimentales que permiten calcular E_a usando la expresión de la ecuación de Arrhenius.</i>	<i>17</i>
<i>Ilustración 11: Esquematización básica del método de lixiviación por agitación.</i>	<i>20</i>
<i>Ilustración 12: Diagrama de bloques general de los experimentos.</i>	<i>24</i>
<i>Ilustración 13: Montaje experimental.</i>	<i>26</i>
<i>Ilustración 14: Electrolitos generados en distintas pruebas de lixiviación.</i>	<i>31</i>
<i>Ilustración 15: Espontaneidad de las reacciones de lixiviación ácida de las diferentes especies de un relave.</i>	<i>32</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1: Composición mineralógica referencial del relave.</i>	7
<i>Tabla 2: Composición química referencial del relave.</i>	8
<i>Tabla 3: Principales especies minerales de silicatos, presentes en la ganga de los yacimientos de cobre porfídico, incluyendo su composición química más probable.</i>	18
<i>Tabla 4: Variables fijas en las pruebas de lixiviación.</i>	22
<i>Tabla 5: Matriz de los parámetros experimentales.</i>	24
<i>Tabla 6: Análisis químico del electrolito Cu^{+2}</i>	29
<i>Tabla 7: Análisis químico para el Cu en los sólidos.</i>	30
<i>Tabla 8: Modelo de leyes del mineral</i>	31
<i>Tabla 9: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 1).</i>	33
<i>Tabla 10: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 2).</i>	35
<i>Tabla 11: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 3).</i>	36
<i>Tabla 12: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 4).</i>	37
<i>Tabla 13: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 5).</i>	39
<i>Tabla 14: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 6).</i>	41
<i>Tabla 15: Parámetros de la cinética de reacción para $[\text{H}^+]$.</i>	42
<i>Tabla 16: Parámetros de la cinética de reacción para $[\text{Cu}^{+2}]$.</i>	45
<i>Tabla 17: Datos utilizados para las experiencias. Parámetros operacionales e información del relave.</i>	53

RESUMEN EJECUTIVO

El presente trabajo de investigación estudió la influencia de la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico sobre la cinética de reacción, y el porcentaje de recuperación de cobre de un relave proveniente del proceso de flotación de minerales sulfurados de cobre, por medio de lixiviación por agitación en un reactor abierto.

Para la evaluación de cada variable; se consideró la concentración de ácido sulfúrico a 50 y 100 g/L y temperatura en un intervalo de 25°C, 50°C y 75°C, en un total de 60 minutos que dura cada prueba.

El porcentaje de recuperación del cobre en promedio fue sobre el 80%, en el cual se determinó que es factible termodinámica y cinéticamente posibles disolver las especies mineralógicas que contienen cobre. En vista lo anterior, se determinó que en una muestra de 747 g de relave con una ley del 0,3% de Cu, se pudo recuperar en promedio 1,2 g/L de Cu^{2+} .

La cinética de lixiviación del cobre en una muestra de relave es un proceso hidrometalúrgico cuyo control es mixto, ya que los análisis químicos del electrolito de cobre durante las pruebas que se utilizó 100 g/L de reactivo, existe un pequeño descenso en la recuperación de $[\text{Cu}^{2+}]$ en los últimos 15 minutos, una posible explicación es que el relave tiene una composición mineralógica alterada, provocando que el cobre disuelto sufra un re-atrapamiento, fenómeno conocido como preg-robbing, en el cual impide que una pequeña cantidad de cobre difunda hacia el seno de la solución. Respecto al control químico, al haber la existencia de minerales de cobre sulfurado en el cual un porcentaje es insoluble debido a que se forma una capa de azufre elemental alrededor de la interfase del sólido, que impide la reacción química con el cobre.

Para el cálculo de la energía de activación de la reacción del cobre no fue posible determinarla con exactitud, porque existen interferencias que hacen que la constante de velocidad disminuya en función de la temperatura, por el cual no es coherente con la teoría de Arrhenius.

Una solución a este descenso en el porcentaje de recuperación es que al relave tenga un tratamiento previo de flotación de minerales de silicatos altamente reaccionantes con el ácido sulfúrico, además de minerales que afecten significativamente la disolución y recuperación del cobre. Además de solucionar las interferencias que se presentaron en la siguiente investigación.

1. Introducción

Actualmente las principales compañías mineras están aumentando la profundidad de sus yacimientos, a causa del agotamiento de minerales superficiales (óxidos). Este hecho genera consecuencias para el procesamiento vía hidrometalurgia del cobre, proyectándose una menor producción. A este ritmo, se espera, que caería la participación nacional esperada para el año 2026, en la producción total de cobre fino, por la vía hidrometalúrgica, en 1 millón de toneladas, con respecto a la producida en el año 2014 (Ley P. N., 2016).

Tradicionalmente, los concentrados de sulfuros de cobre, producidos en la etapa de flotación, son tratados vía pirometalurgia. En este proceso, los concentrados son procesados a través de métodos de fusión, conversión y electrorrefinación, obteniéndose altas recuperaciones de cobre y metales preciosos. Sin embargo, el azufre es oxidado a dióxido de azufre (SO_2) durante estos procesos, obteniéndose grandes cantidades de este gas, por lo que genera una preocupación en incorporar procesos de tratamiento que eviten que sea liberado directamente a la atmósfera. Además, el aumento de arsénico y otras impurezas, ha generado la necesidad de considerar modificaciones en el proceso e incorporar nuevas etapas para tratar los efluentes de salida (polvos de fundición, ácido y escoria) para cumplir con las normas ambientales correspondientes. Lo anterior, sumado a la necesidad de tratar minerales de baja ley, ha impulsado el desarrollo de procesos alternativos de producción de cobre.

Una característica negativa de esta industria es el alto impacto medioambiental, debido a los residuos generados durante las diferentes etapas de extracción, concentración y purificación del metal rojo.

Los residuos, como los relaves; poseen leyes atractivas tanto de elementos estratégicos que hoy en día están siendo extremadamente valiosos, como de cobre, dependiendo la antigüedad y donde se encuentran ubicados. En la búsqueda de encontrar un equilibrio, y solucionar los hechos señalados anteriormente, existen diferentes líneas de desarrollo, siendo una de ellas la

lixiviación de concentrados de cobre sulfurado y de relaves producidos en la etapa hidrometalurgia del proceso de flotación.

Para este estudio se tomarán muestras de relaves para obtener información valiosa respecto a la cinética de lixiviación, el porcentaje de recuperación del cobre y el mecanismo por el cual se produce la etapa controlante de la reacción, con sus respectivas recomendaciones para abrir líneas de investigación futuras, todo para el aporte de información sustancial a la hora de contribuir con el medioambiente.

1.1. Objetivo General

- Determinar la cinética de lixiviación por agitación de un relave en un ambiente ácido, sobre un reactor discontinuo para obtener parámetros óptimos.
- Concluir posibles soluciones a problemáticas, enfrentadas en el transcurso del estudio, para luego evaluarlas, con el fin de aportar con líneas de investigación futuras.

1.2. Objetivos Específicos

1. Desarrollar pruebas de lixiviación variando parámetros, tales como: concentración de ácido y temperatura.
2. Determinar parámetros cinéticos, termodinámicos y balance metalúrgico de las pruebas de lixiviación por agitación.
3. Obtener la energía de activación que permite saber si la reacción global de un proceso es controlada por difusión o por reacción química.

2. Ubicación y vías de acceso

El relave se ubica en la localidad de Putaendo perteneciente a la provincia de San Felipe en la Región de Valparaíso (ilustración 1).

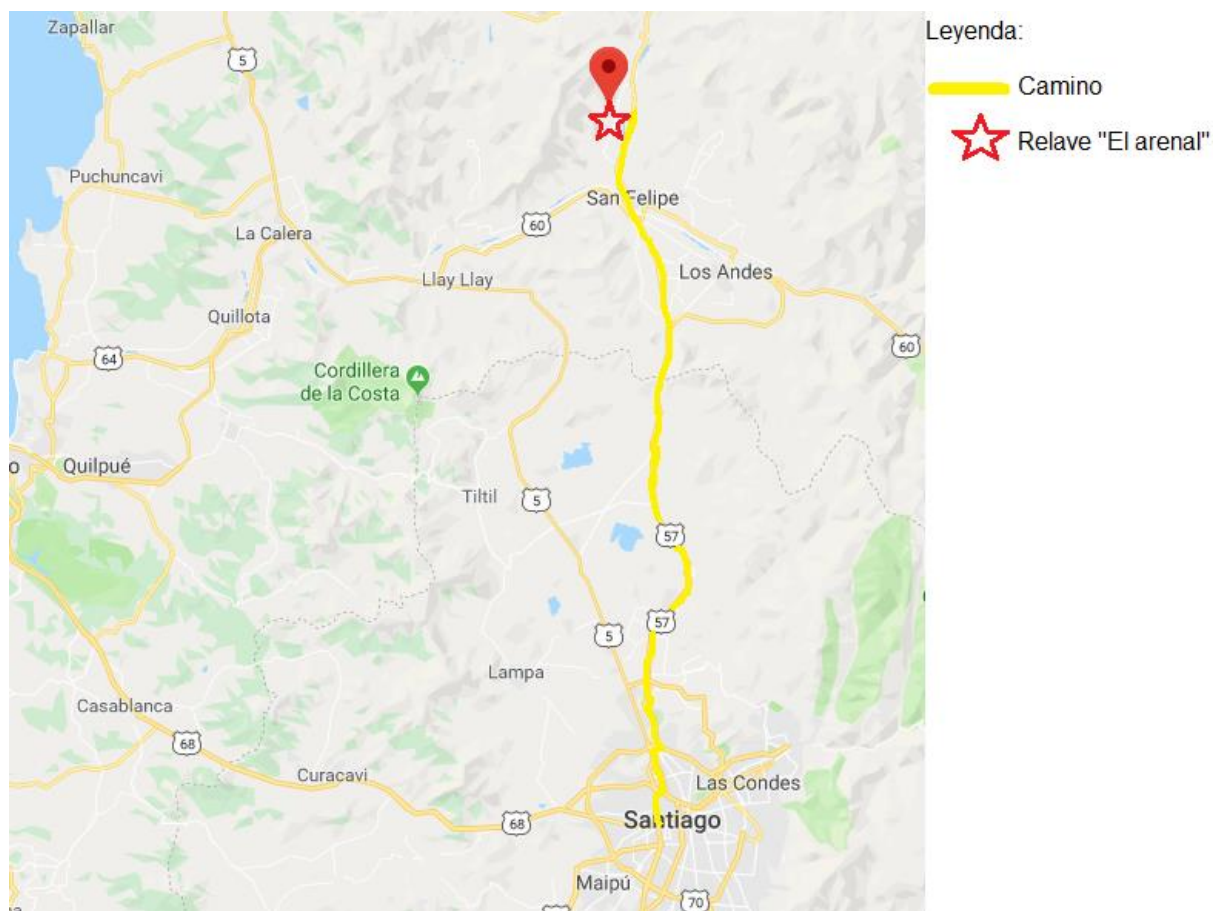


Ilustración 1: Vías de acceso a la zona de estudio.

2.1. Antecedentes geoquímicos del relave

Los pasivos mineros pueden ser considerados un “yacimiento” debido a la operación de una planta una vez depositados, ya que estos sufren cambios físicos y químicos en la mineralogía, provocados por condiciones ambientales oxidantes de la atmosfera y por condiciones de equilibrio que existen entre los elementos y compuestos en estas nuevas condiciones de equilibrio. Los relaves sufren procesos supergenos y se encuentran en un estado de metaestabilidad donde coexisten especies en equilibrio dinámico (mineralogía variable).

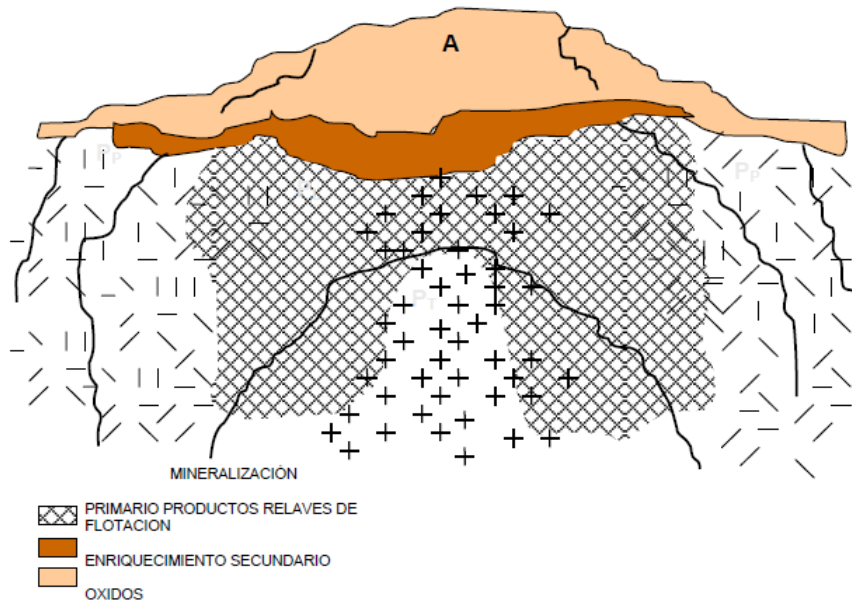


Ilustración 2: Esquema del relave de la superficie, sometido a fenómenos de meteorización y oxidación. (Quispe, 2015)

Los factores que controlan el desarrollo de procesos supergenos son (Quispe, 2015):

- Climáticos.
- Mineralogía hipógena (mena y ganga).
- Composición de la roca de caja.
- Estructura (fracturamiento del depósito y rocas circundantes).
- Porosidad.
- Posición del nivel de aguas subterráneas.
- Agentes orgánicos (H_2S producido por bacterias).

2.2. Recolección de muestras

La planta de tratamiento generadora de este relave corresponde a una maquila concentradora de cobre sulfurado, que cuenta con equipos de reducción de tamaño y celdas de flotación. En el rebose de estas celdas se recolecta el concentrado de cobre hasta un cajón.

Para el estudio de este relave se realizó una salida de terreno con el fin de extraer muestras para su posterior procesamiento. Durante el terreno se tomaron 20 kilos de muestra sólida en total. Los puntos se escogieron de una forma tal que sea representativo.



Ilustración 3: Puntos de muestreo y planta de tratamiento por imagen satelital.

2.3. Mineralogía general de depósitos de ralves

En el tratamiento de mineral de cobre sulfurado por el proceso de flotación se generan grandes cantidades de residuo que son depositados en tranques, estos contienen minerales de ganga y en muy bajas cantidades elementos de interés como el cobre, molibdeno y oro.

Los principales sulfuros encontrados en relaves son pirita, pirrotina, arsenopirita, esfalerita y en pocas cantidades calcopirita y molibdenita, los cuales se encuentran principalmente en granos y en menor medida en un intercrecimiento con silicatos. Por otra parte, los únicos óxidos que se encontraron fueron magnetita, ilmenita y en bajas concentraciones algunos minerales de óxido de cobre. A su vez, a través de un análisis XRD, los minerales de ganga encontrados

son horblenda, albita, cuarzo, microclina, clinocloro, biotita y calcita en delgadas capas y vetas (Parviainen, 2009).

La mineralogía del relave El Arenal se extrajo de los datos públicos realizados por SERNAGEOMIN del programa de caracterización de depósitos de relaves de Chile en enero del 2019. Cabe destacar que bajo estos datos se realizó el balance de materia para calcular el consumo de ácido, ya que para las pruebas de lixiviación por agitación se mandó a analizar muestras sólidas obteniéndose una ley de cobre distinta, como se mencionará más adelante.

Tabla 1: Composición mineralógica referencial del relave.

Mineral	Porcentaje de abundancia
SiO ₂	56,45%
Al ₂ O ₃	17,62%
TiO ₂	0,73%
Fe ₂ O ₃	6,61%
CaO	4,39%
MgO	0,73%
MnO	0,47%
Na ₂ O	0,01%
K ₂ O	0,46%
P ₂ O ₅	0,20%
CuO	0,28%

Por lo tanto, la tabla anterior hace referencia de forma general como está constituido la mineralogía del relave. Lo mismo ocurre con el análisis químico, que se calculó en base al peso molecular y el porcentaje de abundancia de la tabla anterior.

Tabla 2: Composición química referencial del relave.

	Porcentaje de abundancia
Si	26,39%
Al	4,66%
Ti	0,44%
Fe	2,31%
Ca	3,14%
Mg	0,44%
Mn	0,37%
Na	0,01%
K	0,19%
P	0,20%
Cu	0,22%

No obstante, se pone en manifiesto que los depósitos de relave contienen distintos componentes, que pueden ir cambiando debido a los factores climáticos y microambientes. Además, de contener elementos como la ganga que tiene una influencia significativa en el proceso de lixiviación, que pueden manifestarse principalmente a través del consumo de ácido sulfúrico, la cinética de disolución y el grado de penetración de las partículas.

3. Marco teórico

3.1. Termodinámica del proceso

La lixiviación consiste en la disolución de un sólido o parte de él en un sistema que puede ser ácido, básico o neutro, donde se producen reacciones de hidrólisis, oxidación o reducción de los minerales. El comportamiento de los elementos disueltos y la precipitación de nuevos compuestos está controlado por variables como la temperatura, pH, Eh, presión y concentración de los iones presentes. Por lo tanto, las reacciones de lixiviación son de carácter heterogéneo

El principal objetivo es obtener la disolución total o parcial de iones metálicos de interés económico que puedan ser extraídos selectivamente desde la solución por tratamientos posteriores de concentración como SX y EW.

Los diagramas de estabilidad potencial de oxidación (Eh) versus pH, también conocidos como diagramas de Pourbaix son una herramienta muy útil para conocer las condiciones en que las especies que se forman o disuelven.

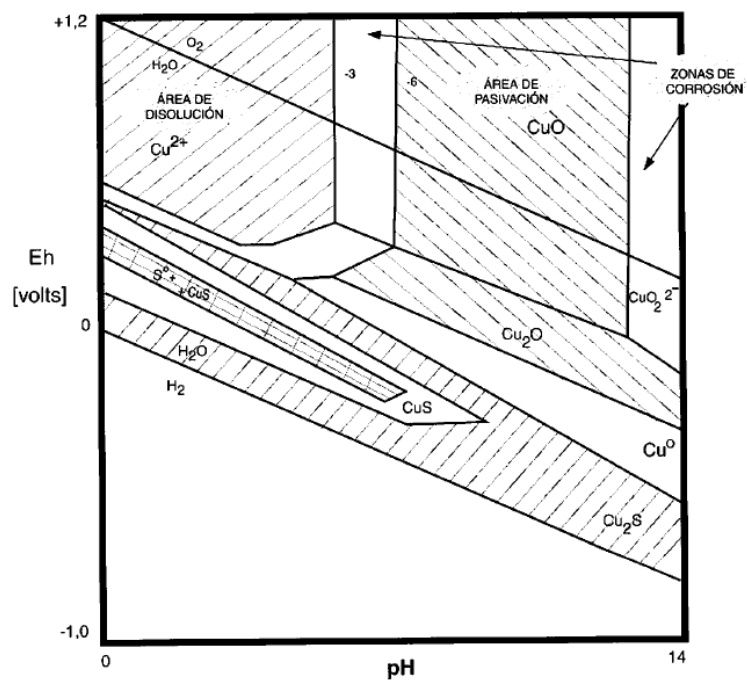


Ilustración 4: Diagrama Eh-Ph para el sistema Cu-S-O-H₂O, concentración especies diluidas 0.1 M a 25°C (Mihovilovic, 2001)

El análisis del sistema permite observar las condiciones generales de disolución de minerales oxidados y sulfurados de cobre. También se encuentra las zonas de estabilidad de óxidos como cuprita (Cu_2O) y tenorita (CuO), y especies sulfuradas como covelina (CuS) y calcosina (Cu_2S). Se puede observar que los minerales oxidados solo requieren condiciones de acidez para disolverse, mientras que los minerales sulfurados simples requieren condiciones ácidas-oxidantes.

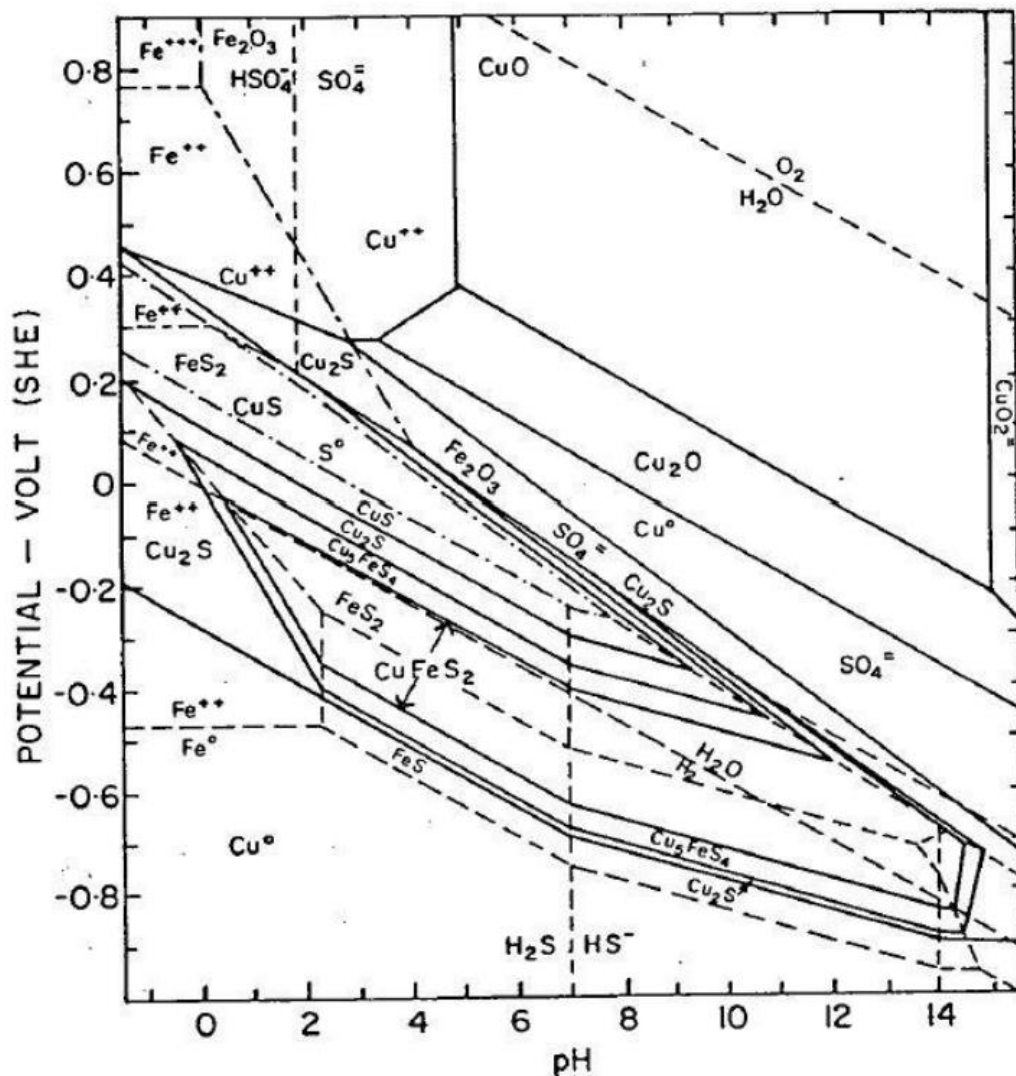
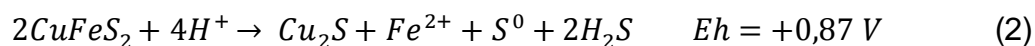
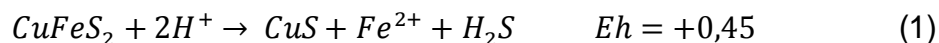


Ilustración 5: Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Fe-S- H_2O a 25°C, todos los solutos con actividad 0.1 M excepto Cu^{2+} a 0,01 M. (Tshilombo, 2004)

Se pone en manifiesto que las soluciones férricas poseen altos potenciales redox, mostrando zonas de estabilidad de ion férrico hasta valores de pH cercanos a 2.

En la ilustración 5 se encuentra la zona de estabilidad de la calcopirita (CuFeS_2) que corresponden entre los 0,52 V y 0,62 V (Warren, 1992), en el cual diversas investigaciones han concluido que es posible la disolución parcial del cobre según las siguientes reacciones (Guzmán, 2017):



La lixiviación de la calcopirita se lleva a cabo parcialmente en el rango de potencial entre 0,4 V hasta 0,9 V (Parker, 1981) bajo condiciones altamente oxidante y con temperaturas superiores a los 70°C, en el cual trae consecuencias en la evaporación del electrolito si es que no se cuenta con un reactor cerrado.

Respecto al azufre elemental producido en la ecuación 2 corresponde al responsable de la pasivación de la reacción ya que actúa como aislante cuando se funde, formando una capa viscosa que cubre las partículas provocando una disminución en la cinética de reacción.

3.2. Energía de activación

Las especies en general bajo condiciones ambientales permanecen en un cierto grado de estabilidad. Ahora bien, las reacciones se producen por el encuentro o choques entre partículas o moléculas, aquí será fundamental los parámetros que influyen en la velocidad de la reacción. Para que ocurra la reacción unos de los reaccionantes debe encontrarse en un estado de energía superior al valor medio de las demás moléculas (Mihovilovic, 2001).

Se puede decir que la energía de activación es como una barrera energética, que incluso las reacciones exotérmicas requieren cierto aporte de energía. Este aporte de energía se llama energía de activación (E_a).

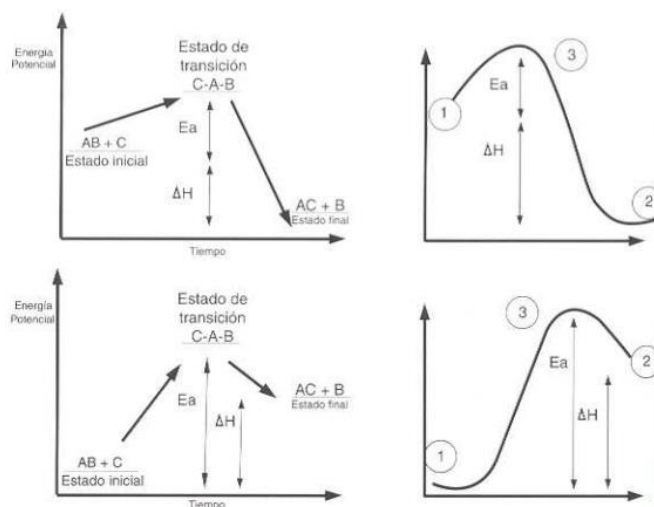


Ilustración 6: Representación gráfica de la Energía de activación (Mihovilovic, 2001).

En la ilustración 6, los gráficos de la izquierda representan la energía de activación necesaria para pasar de un estado a otro y los gráficos de la izquierda su respectiva analogía mecánica. Para que la reacción se lleve a cabo deben romperse algunos o todos los enlaces químicos de los reactivos para que puedan formarse los enlaces nuevos de los productos. Para que los enlaces lleguen a un estado que les permita romperse, la molécula debe retroceder (doblar o deformarse) en un estado inestable denominado estado de transición (Atkins, 2011).

El primer gráfico, arriba a la izquierda, representa una reacción exotérmica, y el segundo gráfico abajo a la izquierda es una reacción endotérmica, lo que implica que hay que suministrar energía externa para provocar el cambio (Mihovilovic, 2001).

La E_a de una reacción química está estrechamente relacionada con la velocidad, mientras mayor sea la energía de activación, más lenta será la reacción. Por lo tanto, mientras más alta es la barrera energética, menos moléculas tendrán la energía suficiente para superarla en cualquier momento dado (Atkins, 2011).

3.3. Cinética de lixiviación

Al contactar una solución ácida con un mineral de cobre, tanto las especies mineralizadas (especialmente óxidos) como la ganga reaccionarán de acuerdo a las velocidades características de cada uno, además define en conjunto el consumo de reactivo oxidante.

Para comprender el comportamiento de la cinética heterogénea es utilizado el modelo del núcleo no reaccionado (ilustración 7). Este modelo considera que la reacción ocurre primero en la superficie externa de la partícula, formándose una zona superficial de reacción que se mueve hacia el interior del sólido. Cuando el agente oxidante avanza, existirá en cualquier instante una zona reaccionada porosa de material completamente convertido (se denomina capa de ceniza) y una zona interna de material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la lixiviación (Levenspiel, 1987).

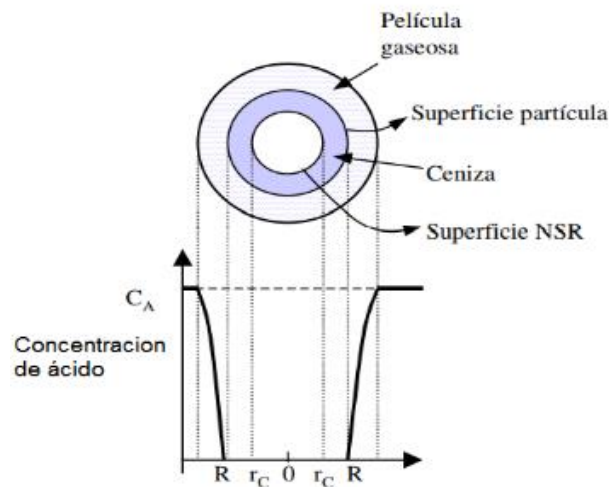


Ilustración 7: Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 1987).

Este modelo explica el comportamiento parabólico de las especies disueltas en el tiempo, cuando se tienen las condiciones aceptables para que no haya precipitaciones o formación de compuestos que retarden la cinética, como se mencionará más adelante. A continuación, se encuentran las etapas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral (Levenspiel, 1987):

1. Reactivo lixiviante (H^+ , Fe^{+3}) difunde a través de la capa limitante, preferencialmente hacia minerales oxidados, hacia la superficie de la partícula.
2. Reactivos difunden al interior de la partícula hacia la zona del elemento de interés.
3. Ocurre reacción química o electroquímica en la superficie del sólido, incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y/o a través de la doble capa electroquímica.
4. Productos solubles de la reacción (Cu^+ , Fe^{+2}) difunden desde el interior de la partícula hacia la superficie de ésta.
5. Productos solubles difunden a través de la capa limitante hacia el seno de solución.

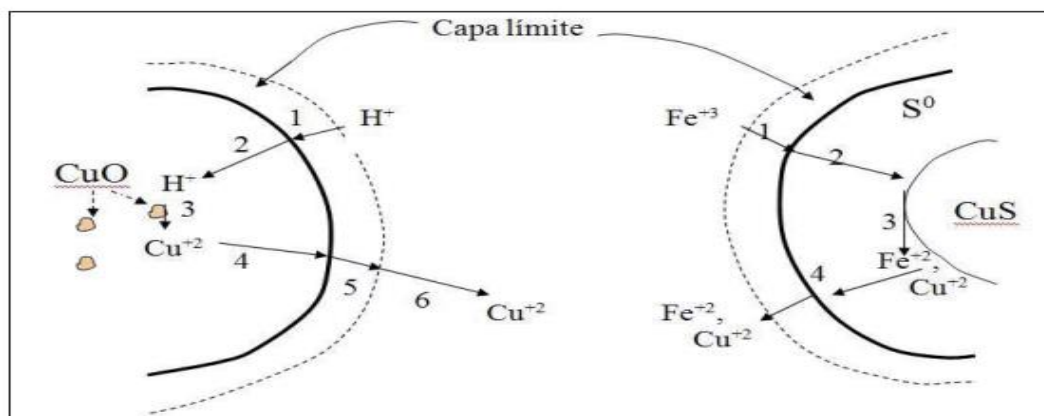


Ilustración 8: Esquema de las etapas de lixiviación de una partícula de mineral oxidado y sulfurado de cobre (Izquierdo, 2004).

La etapa más lenta de éstas será la que determine la velocidad de reacción de un proceso hidrometalúrgico determinado, por ejemplo, la etapa 2 y 4 muchas veces son determinantes de la velocidad de reacción heterogénea, por lo tanto, se hablará de un proceso hidrometalurgia cuyo control es difusional. En cambio, si la etapa 3 es muy lenta correspondiente a una reacción química de baja velocidad, esto indica de un proceso hidrometalúrgico cuyo control es químico (Mihovilovic, 2001).

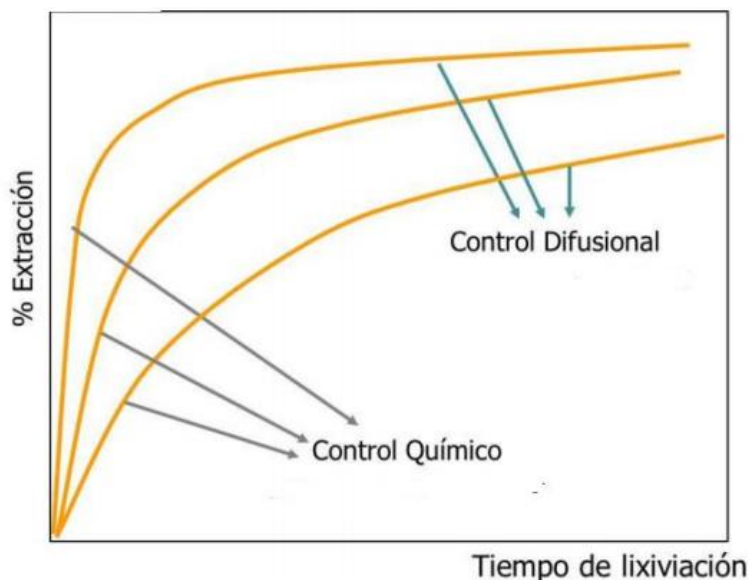


Ilustración 9: Determinación del control químico o difusional a partir de curvas de recuperación (Cáceres Aravena , 2007)

Ahora bien, la velocidad de reacción es la variación del número de moléculas de los reaccionantes, es decir corresponde a una disminución, o bien la variación del número de moléculas del producto de la reacción, es decir el aumento, en ambos casos en función del tiempo (Mihovilovic, 2001).

La velocidad de la reacción se puede expresar como el producto de las concentraciones de los reactivos C_1 y C_2 , y los exponentes n y m corresponden al orden de la reacción.

$$V = k * C_1^m * C_2^n \quad (4)$$

v = Velocidad de la reacción ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

k = Constante de velocidad (tiene distintas unidades en función del orden de reacción).

C_1, C_2 = Concentraciones de los reactivos ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

La velocidad de una reacción química se expresa en términos de la desaparición de los reactivos y la aparición de los productos. Toda reacción química surge del número de choques efectivos entre las partículas (moléculas, iones) de las

sustancias reaccionantes. Este número es proporcional a la cantidad de partículas que se encuentran en la disolución. En resumen, la cinética de lixiviación de las distintas especies mineralógicas está directamente relacionadas con el número de electrones que se necesitan remover para hacer soluble a cada una de las especies.

Por otra parte, un aumento en la temperatura de la reacción incrementa la cinética de reacción.

En 1889, el químico sueco Svante Arrhenius observó que el aumento de la temperatura en casi todas las reacciones obedece a la siguiente expresión:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

k = Constante de velocidad de la reacción.

A = Factor de frecuencia (frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivo).

E_a = Energía de activación de la reacción (KJ*mol⁻¹).

R = 8,31*10⁻³ (KJ*mol⁻¹*K⁻¹).

T = Temperatura, en Kelvin.

Esta expresión nos indica que la constante de velocidad (k), y por lo tanto la velocidad de reacción (v) es directamente proporcional a la frecuencia de colisiones. También aumentará al incrementar la temperatura y al disminuir la energía de activación. Es decir, cuanto mayor sea la temperatura, más rápido transcurrirá la reacción, y cuanto menor sea la energía de activación, también será más rápida.

Para una representación linealizada y poder graficar, se puede obtener la pendiente de la recta expresando la ecuación de Arrhenius en forma de logaritmo, quedando de la siguiente forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Por ende, al determinar la pendiente de la recta (m), se puede calcular la energía de activación (E_a), o, al conocer la energía de activación es posible conocer cómo cambian la velocidad y la constante por efecto de la temperatura.

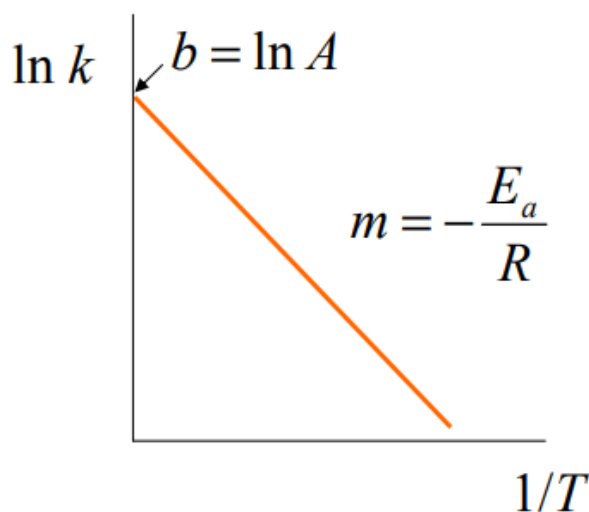


Ilustración 10: Representación esquemática de resultados experimentales que permiten calcular E_a usando la expresión de la ecuación de Arrhenius (Logan, 2000).

Otro modo alternativo de trabajar la ecuación de Arrhenius es considerar solamente dos puntos de dicha recta. Así, a una temperatura T_1 la constante cinética tomaría el valor k_1 , y del mismo modo para el par de valores T_2 - k_2 , se puede encontrar el valor de E_a , asumiendo que sea constante en ese intervalo de temperatura.

Escribiendo la ecuación de Arrhenius linealizada para ambos puntos, y restando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

Esta ecuación conduce a determinar la energía de activación a partir de dos pares de valores T - k , e indica el mecanismo de la etapa controlante de la reacción.

- Baja energía de activación ($E_a = 1-3$ pocas Kcal/mol): significa que la reacción química es rápida y el control del proceso será difusional. Efecto significativo de la velocidad de agitación.
- Alta energía de activación ($E_a > 10$ Kcal/mol): significa que se desarrolla un proceso bajo control químico.

3.4. Efecto de las especies de la ganga en la lixiviación

Durante la lixiviación de relaves existen una variedad de reacciones posibles que progresivamente ocurren en cada momento en el camino hacia la disolución del metal de interés. A medida que avanza la solución, las condiciones originales pueden verse alteradas, o incluso inhibirse y/o detenerse totalmente su capacidad química lixiviante, a causa de un cambio en el pH por hidrólisis.

En general, los minerales de la ganga de los yacimientos pórfidos cupríferos de cobre están en más del 95% constituidos por especies silicatadas. En consecuencia, su comportamiento en soluciones ácidas será determinante en los resultados del proceso de lixiviación. Las principales especies minerales de silicatos presentes en la ganga se representa en la tabla 3 (Mihovilovic, 2001):

Tabla 3: Principales especies minerales de silicatos, presentes en la ganga de los yacimientos de cobre porfídico, incluyendo su composición química más probable (Mihovilovic, 2001).

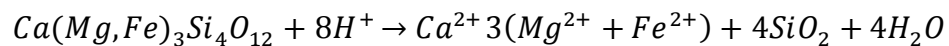
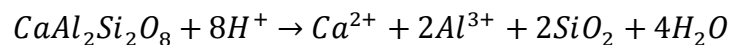
Especie mineralógica	Composición más corriente para esta especie de silicato
cuarzo	SiO_2
ortoclasa	KAlSi_3O_8 feld.potásico
plagioclasa sódica	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ albita
plagioclasa cálcica	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ anortita
biotita	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
clorita	$\text{Mg}_5(\text{AlFe})(\text{AlSi}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
sericita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})$
montmorillonita	$(\text{Mg,Ca,Fe})(\text{Al,Mg,Fe})_4(\text{SiAl})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
vermiculita	$(\text{Mg,Ca})(\text{Al,Mg,Fe})_6(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
caolinita	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
pirofilita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
hornblenda	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$
actinolita	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})_3(\text{SiO}_3)_4$
muscovita	$\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})$

Otras especies mineralógicas presentes en la ganga son los carbonatos, por ejemplo, la calcita (CaCO_3). También se encuentran sulfatos, como el yeso y óxidos e hidróxidos de hierro; como la magnetita, hematita, limolita, etc.

Las principales influencias de la ganga sobre la lixiviación de minerales de cobre puede manifestarse a través del grado del consumo del reactivo oxidante, la cinética de disolución, y el grado de penetración de las partículas (Mihovilovic, 2001).

Existen situaciones en que la ganga está muy alterada, presentando grandes cantidades de arcillas, en las cuales existen algunas que actúan con propiedades de intercambiadores iónicos, re-atrapando el cobre disuelto. Hay que tenerlo en consideración cuando hay dificultades en el balance metalúrgico. Este fenómeno es conocido con el nombre preg-robbing.

En las siguientes reacciones se puede comprobar que la anortita y la horblenda disminuye la disponibilidad de protones H^+ y de los iones férrico. Es decir, aumenta el pH y decae el Eh. Esto gradualmente disminuye la capacidad de lixiviar el relave en relación a las condiciones originales.



3.5. Diferencia entre lixiviación por agitación y en columna

La lixiviación por agitación es realizada en reactores cerrados o autoclaves en los que se pueda controlar la presión, la temperatura y los rpm para una agitación eficiente. Es bastante utilizado debido a la alta velocidad de reacción, las altas recuperaciones y porque funciona para una amplia variedad de minerales.

La agitación disminuye el espesor de la capa limitante y maximiza el área de la interfase gas-líquido. La granulometría del mineral debe ser fina, por ejemplo, en la lixiviación del cobre, el porcentaje de finos debe ser menor al 40% para partículas menores a $75\ \mu\text{m}$. Un exceso de finos altera la permeabilidad de la masa lixiviada, impidiendo una buena recuperación del ácido. También un exceso

de mineral grueso puede dañar las aspas del agitador mecánico por efecto de la abrasión y existe mayor dificultad de mantener en suspensión las partículas dentro del reactor.

Sus ventajas comparativas con otros métodos de lixiviación son:

- Alta extracción del elemento a recuperar.
- Tiempos cortos de procesamiento (horas).
- Proceso continuo que permite una automatización.
- Factibilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos.

Sus desventajas son:

- Alto costo de instalación y operación.
- Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido-liquido (espesamiento y filtración).

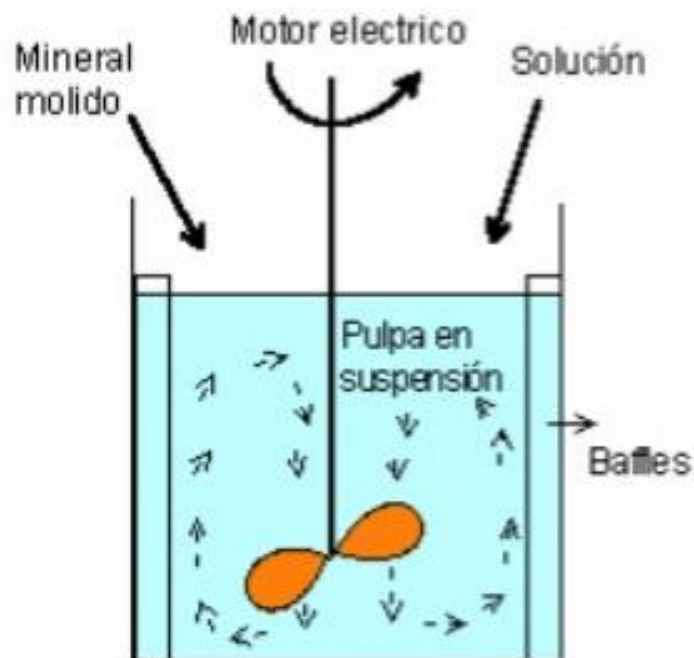


Ilustración 11: Esquemización básica del método de lixiviación por agitación.

La principal diferencia que existe entre lixiviación por columnas o pilas es la velocidad reacción, ya que el método de columnas el contacto reactivo-sólido es por goteo, por ende, la velocidad y la obtención de un PLS óptimo es más lenta. Si bien en lixiviación por agitación de relaves no se obtiene una alta concentración de cobre disuelto óptimo (9 g/L) para pasar a la siguiente etapa de SX, se puede diseñar un proceso batch, continuo o en contracorriente para obtener estas concentraciones en el tiempo.

4. Planificación experimental

4.1. Descripción general

El estudio contempla el desarrollo experimental mediante pruebas a escala de laboratorio del proceso de lixiviación por agitación en muestras de relaves secos en un reactor abierto, donde se hará variar la concentración del ácido sulfúrico y la temperatura. El objetivo es conocer parámetros del comportamiento del proceso para determinar cinética, balances metalúrgicos y dar recomendaciones para futuras experiencias con relaves.

4.1.1. Variables del sistema

Las variables manejadas durante el desarrollo experimental se presentan en la tabla 4, para la experiencia a 50 g/L y 100 g/L de H_2SO_4 .

Tabla 4: Variables fijas en las pruebas de lixiviación.

Variable	Caso base a 50 g/L	Caso base a 100 g/L
Volumen del reactor (L)	2	2
volumen del sólido seco (L)	0,2717	0,2717
volumen del líquido (L)	1,673	1,617
Volumen del H_2SO_4	0,055	0,111
Masa del sólido (kg)	0,7472	0,7472
Velocidad de agitación (rpm)	300	300

4.2. Equipos

- Agitador mecánico.
- Agitador magnético con calefacción temperatura constante.
- Termómetro.
- pH-metro portátil SIAnalytics.
- Balanza analítica.
- Estufa marca BINDER.
- Bomba de vacío.

4.2.1. Materiales

- 10 kg de material de relave húmedo proveniente de la planta El Arenal.
- 1 Vaso precipitado 2 L.
- 4 Vaso precipitado 0,5 L.
- Matraz Kitasato.
- Embudo para Kitasato.
- Matraz volumétrico
- Soporte universal.
- Probeta de 1 L.
- Pipeta.
- Pizeta de plástico.
- Papel filtro.
- Vidrio reloj.
- Jeringa 60 mL.
- Frascos plásticos para muestras líquidas
- Espátula.
- Bandeja metálica.
- Ácido sulfúrico al 98%.
- Agua destilada.

4.2.2. Equipos de seguridad

- Respirador de medio rostro con filtros.
- Lentes tipo antiparras.
- Guantes de nitrilo.
- Delantal de laboratorio blanco.
- Zapatos de seguridad.
- Jeans.

4.3. Diseño experimental

Se llevará a cabo un total de 6 experiencias para el relave, en el que se hará variar la concentración de ácido sulfúrico y la temperatura (Tabla 5). Se obtendrán 24 muestras líquidas para análisis químico de cobre disuelto (tabla 6). El total de muestras sólidas de cabeza y salida (ripio) son 12, para análisis del porcentaje de cobre soluble y residual respectivamente (tabla 7).

Tabla 5: Matriz de los parámetros experimentales.

	Experiencia 1	Experiencia 2	Experiencia 3	Experiencia 4	Experiencia 5	Experiencia 6
Material	Relave	Relave	Relave	Relave	Relave	Relave
Masa seca Mat.	747 g					
Concentración H ₂ SO ₄	50 g/L	100 g/L	50 g/L	100 g/L	50 g/L	100 g/L
Temperatura	25°C	25°C	50°C	50°C	75°C	75°C
Agitación (rpm)	300	300	300	300	300	300

El fundamento por el cual se eligieron las variables controlantes mencionadas anteriormente es debido a que se necesita disolver el cobre contenido en el relave en menor tiempo posible, para obtener la velocidad de la reacción experimentalmente.

4.3.1. Diagrama de bloques de las pruebas

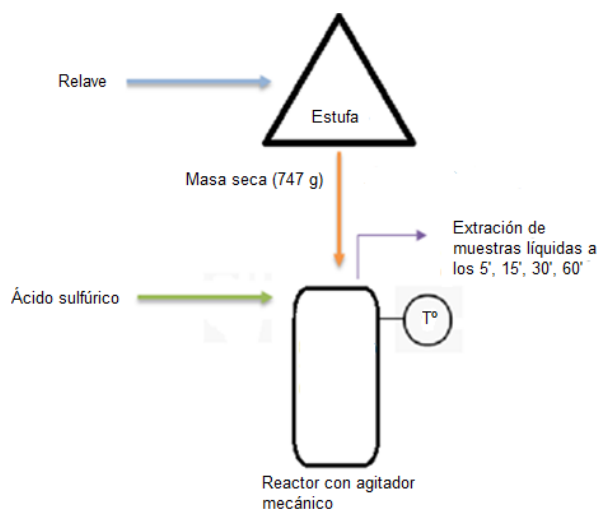


Ilustración 12: Diagrama de bloques general de los experimentos.

4.4. Procedimiento experimental

4.4.1. Generación de muestras sólidas para cada experiencia

- Disponer la totalidad del relave húmedo repartido en forma uniforme sobre bandejas metálicas.
- Encender la estufa y programar secado por 24 horas a 90°C.
- Alimentar la estufa con las bandejas, y con la espátula trazar pequeñas líneas para generar espacios en el relave.
- Extraer las bandejas para proceder a masar y calcular el porcentaje de humedad del relave.
- Efectuar homogenización y proceder a cuartar el relave por método de cono.
- Almacenar las fracciones opuestas del cuarteo para posterior extracción de muestras experimentales.

4.4.2. Montaje experimental

Todas las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en un vaso precipitado (reactor abierto) de 2 L, montado en un agitador magnético con calefactor para regular la temperatura en las pruebas correspondientes. Dentro del reactor se introduce el agitador mecánico con aspas fijas que se utilizaron en todas las pruebas. Además, se ajustaron dos soportes universales para poner un termómetro dentro del reactor y el pH-metro que mide la acides de la pulpa en el tiempo (ilustración 12).



Ilustración 13: Montaje experimental.

4.4.3. Preparación de la solución ácida.

50 g/L de H_2SO_4 :

- Extraer 55 mL de ácido sulfúrico con una pipeta-propipeta.
- Proceder a almacenar el ácido en un matraz volumétrico.
- Tomar un vaso precipitado de 2 L para añadir 1672 mL de agua destilada (cálculos en anexo 8.2).
- Cuidadosamente verter el ácido en el vaso precipitado, mientras se mide la temperatura con un termómetro fijado en un soporte universal.
- En los casos que se debe trabajar a temperatura ambiente, proceder a verter alcohol etílico en un rociador de plástico y esparcir por fuera del reactor. Esto disminuirá la temperatura en pocos minutos.

100 g/L de H_2SO_4 :

- Extraer 111 mL de ácido sulfúrico con una pipeta-propipeta.
- Proceder a almacenar el ácido en un matraz volumétrico.
- Tomar un vaso precipitado de 2 L para añadir 1617 mL de agua destilada (cálculos en anexo 8.4).
- Últimos pasos igual al procedimiento anterior.

4.5. Pruebas experimentales

4.5.1. Lixiviación por agitación con H_2SO_4

- Montar los equipos e implementos junto con la solución ácida en el reactor.
- Medir el pH de la solución ácida.
- Cuidadosamente prender el agitador mecánico y estabilizarlo en el rpm requerido.
- Proceder a agregar la muestra de relave al reactor, en pequeñas proporciones. Finalmente, arrancar el temporizador.
- Ajustar la temperatura requerida para cada prueba con el calefactor.
- Medir el pH de la pulpa constantemente.
- Tomar muestras de la pulpa por medio de una jeringa en diferentes tiempos, tales como: 5', 15', 30' y 60'.
- Mediante el uso de un matraz de Kitasato y un embudo de Kitasato, filtrar la pulpa por medio de papel filtro para separar el electrolito (50 mL) a analizar y el ripio. Lo anterior, con la ayuda de una bomba de vacío.
- Almacenar el electrolito a analizar en vasos de muestras con contratapa, con su respectivo nombre indicativo.
- Respecto al ripio obtenido en el 60' lavar con agua destilada removiendo la mayor cantidad de reactivo para posterior análisis químico de cobre residual.

- Filtrar el ripio al finalizar la experiencia. Almacenar el ripio sólido residual en un lugar seguro, y el electrolito residual medir su volumen en una probeta para su posterior neutralización.
- Efectuar la limpieza de los equipos y materiales utilizados en la ejecución de la experiencia. Finalmente, hacer lo mismo en el área de trabajo.

Respecto a las otras pruebas experimentales, el procedimiento anterior es el mismo, sólo que cambian los parámetros operacionales mencionados anteriormente.

Precauciones: respecto a cuando se está alimentando al reactor con la muestra de relave, la reacción es espontánea generando efervescencia y liberando gases con un olor fuerte, se recomienda utilizar equipo de seguridad para mitigar cualquier efecto nocivo para la salud.

Localizar los dispositivos de seguridad más cercanos, como extintores, lavaojos, ducha de seguridad, salidas de emergencia. Las operaciones que se realizan requieren información específica de seguridad, estas instrucciones son dadas por el profesor guía. Trabajar con orden y limpieza para evitar accidentes.

Ropa para el laboratorio: el uso de bata es obligatorio en el laboratorio. Utilizar zapatos de seguridad. Usar lentes de seguridad, sobre todo utilizar guantes de vinilo.

5. Resultados y discusión

Los siguientes resultados corresponden a las pruebas experimentales realizados con muestras de relave proveniente de la planta de tratamiento El Arenal. El análisis químico de cobre disuelto, extraídas por las muestras en los diferentes tiempos se encuentra en la tabla 6, mientras que el análisis químico entregado por los sólidos se muestran en la tabla 7.

Tabla 6: Análisis químico del electrolito Cu+2

Análisis químico PLS	Código	[Cu+2] (g/L)
Prueba N1	PLS1	1,238
	PLS2	1,234
	PLS3	1,236
	PLS4	1,300
Prueba N2	PLS5	1,162
	PLS6	1,212
	PLS7	1,204
	PLS8	1,170
Prueba N3	PLS9	0,808
	PLS10	0,884
	PLS11	0,990
	PLS12	0,986
Prueba N4	PLS13	0,802
	PLS14	0,836
	PLS15	0,848
	PLS16	0,884
Prueba N5	PLS17	0,808
	PLS18	0,932
	PLS19	0,924
	PLS20	1,015
Prueba N6	PLS21	0,740
	PLS22	0,984
	PLS23	0,890
	PLS24	0,908

Cabe destacar que el código PLS1, PLS2, PLS3, PLS4 corresponden a las muestras líquidas extraídas a los 5', 15', 30' y 60' respectivamente, lo mismo con las otras experiencias. Un punto importante dentro de este estudio es que en las

pruebas no se realizó duplicado de las experiencias, esto quiere decir que no se repitió dos veces la misma prueba, lo cual podría traer consecuencias de incertidumbre en los datos obtenidos.

Tabla 7: Análisis químico para el Cu en los sólidos.

	Código	Cu %
Prueba N1	SD1	0,3
	SD2	0,16
Prueba N2	SD3	0,3
	SD4	0,04
Prueba N3	SD5	0,2
	SD6	0,03
Prueba N4	SD7	0,2
	SD8	0,03
Prueba N5	SD9	0,2
	SD10	0,04
Prueba N6	SD11	0,2
	SD12	0,03

Respecto al código SD1 corresponde al análisis químico del sólido de cabeza, en cambio SD2 corresponde al análisis químico del ripio, lo mismo con las otras experiencias. Se puede observar que la tabla 7 la ley de cabeza de cobre para prueba número 1 y 2 es de 0,3%, mientras que desde la prueba número 3 en adelante el cambia a 0,2%, esta variación en el porcentaje se puede atribuir que existe error humano en la toma de muestras y en la homogenización del relave.

La ejecución de las pruebas experimentales permitió la obtención de resultados en la determinación de parámetros cinéticos, termodinámicos y masicos sobre la lixiviación del relave.

Previo a la exposición de los resultados, se muestra confirmación visual de la factibilidad técnica/termodinámica del tema de estudio. La ilustración 13 corresponde a fotografías de electrolitos obtenidos en diferentes pruebas de

lixiviación realizadas. En ella se observa claramente la presencia de distintas moléculas asociadas al ion cúprico.

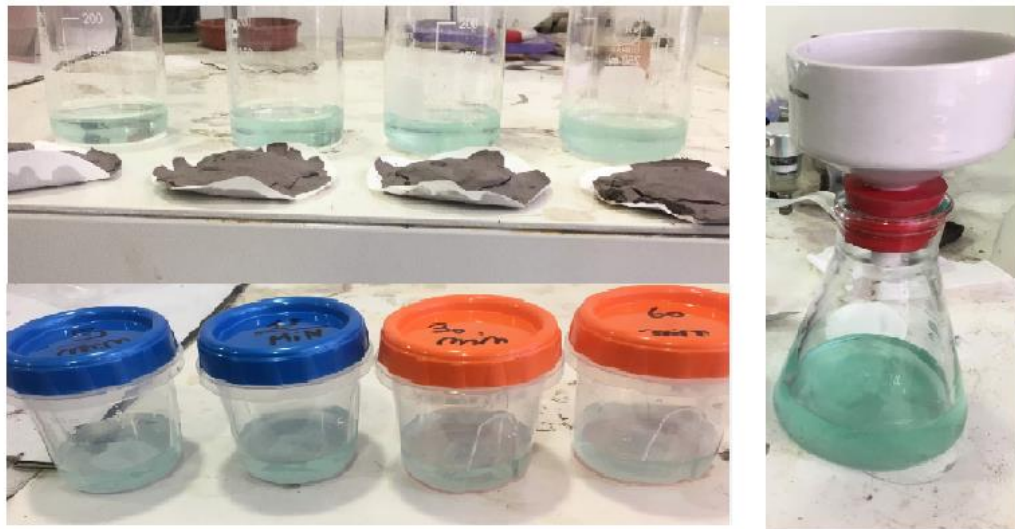


Ilustración 14: Electrolitos generados en distintas pruebas de lixiviación. Prueba 1 (superior izquierdo), prueba 3 (inferior izquierdo), electrolito residual de la prueba 6 (derecha).

5.1. Balance metalúrgico

Se estableció un modelo para el balance metalúrgico ocupando información de la composición mineralógica y química de la tabla 1 y 2, para calcular el consumo de ácido sulfúrico, los cálculos realizados en Excel se exponen en el anexo 8.1.

Tabla 8: Modelo de leyes del mineral

	Ley (%)	Cobre: Kg H ₂ SO ₄ / ton Relave
CuT	0,32	4,4628
Cu soluble	0,3	Kg H ₂ SO ₄ / ton Relave
FeT	2,31	98,6
Fe soluble	0,18	
Mg	0,4	
Ca	3,1	
Al	4,7	
Si	26,4	

La tabla anterior indica un modelo de balance metalúrgico de aproximación correspondientes a valores de suma importancia como el consumo de ácido sulfúrico por tonelada de relave, y cuantos kilogramos de ácido se necesitan para lixiviar el cobre. Estos resultados no son totalmente representativos, pero ayuda a comprender a grandes rasgos que es lo que ocurre cuando se pone en contacto una solución ácida con un relave.

Gracias a este modelo se pudo estimar la espontaneidad de la formación de sulfatos que son afines con el cobre en solución.

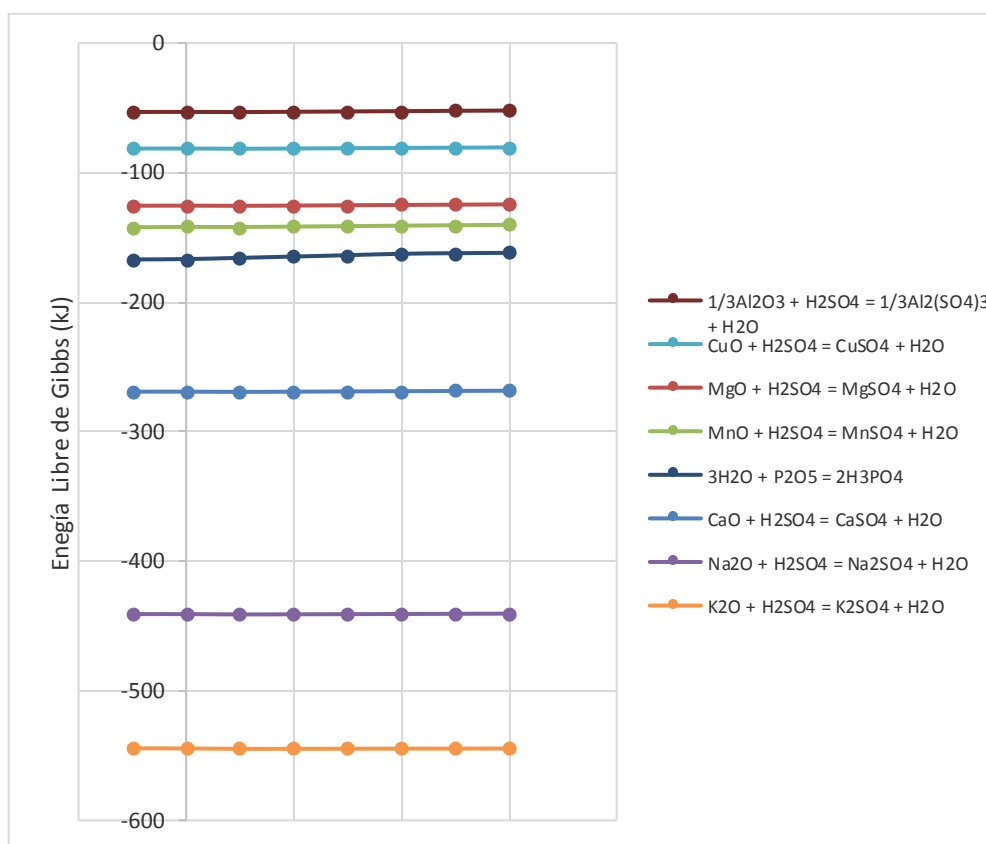


Ilustración 15: Espontaneidad de las reacciones de lixiviación ácida de las diferentes especies de un relave.

No obstante, antes de lixiviar el cobre ocurren una serie de reacciones que son más espontáneas, pero estas no impiden que se disuelva en cobre como se mostrará a continuación en los porcentajes de recuperación para las distintas experiencias.

5.2. Grado porcentual de recuperación de cobre en la lixiviación por agitación de relave en función del tiempo.

Los siguientes gráficos muestran las curvas de recuperaciones porcentuales para el electrolito de cobre de las 6 pruebas de lixiviación, a diferentes concentraciones y temperatura.

5.2.1. Porcentaje de recuperación del cobre para la Prueba 1

La siguiente tabla resume los parámetros obtenidos y mediciones experimentales:

Tabla 9: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 1).

	Código	Tiempo (min)	pH	Gramos de Cu^{+2} (g)	Recuperación de Cu
Prueba N1	PLS1	5"	2,289	1,84	82,13%
	PLS2	15"	2,300	1,84	82,11%
	PLS3	30"	2,380	1,85	82,47%
	PLS4	60"	2,420	1,94	86,56%

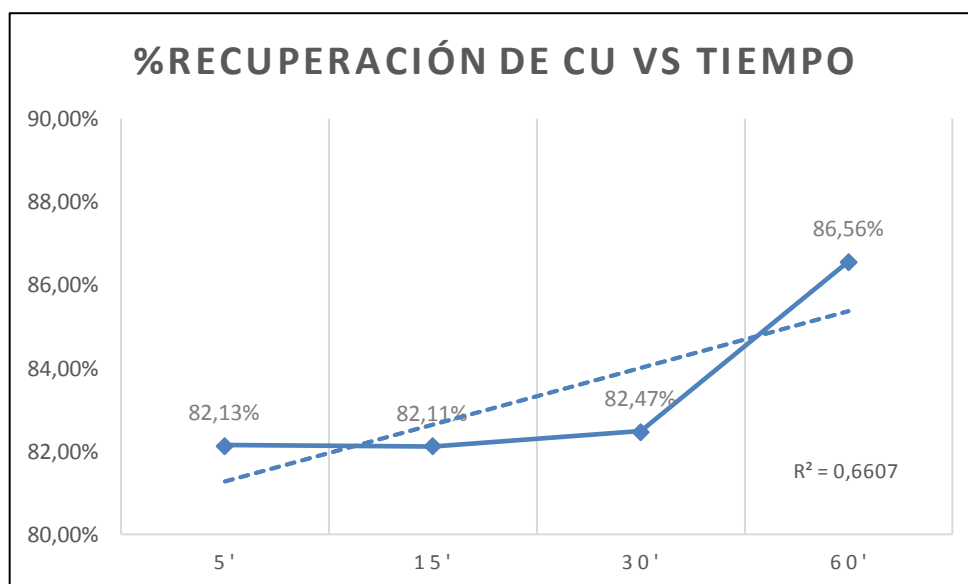


Gráfico 1: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 1.

Con respecto al gráfico 1, se aprecia una tendencia tipo logarítmica en el tiempo, en la extracción de la última muestra líquida se observa una alta recuperación de cobre con un valor de 86,6%, esto indica que la lixiviación del cobre es muy rápida desde el comienzo de la prueba como se puede observar al minuto 5. Cabe destacar que el porcentaje de solubilidad es aproximadamente 46,67% según los análisis químicos de la tabla 7, y que el 53,33% restante quedo en la pulpa, siendo la solubilidad más baja de las pruebas, ya que el ambiente oxidante en el sistema no tiene las condiciones óptimas para lixiviar el cobre como en las otras pruebas.

La cantidad de Cu^{+2} en gramos mostrada en la tabla 9, fue calculada con el volumen de solución aproximada que había en el reactor en cada intervalo de tiempo. Esto se debe a que durante las pruebas experimentales un porcentaje del ácido reacciona con la ganga presente, produciéndose una pequeña pérdida de volumen en el sistema. También se consideró pérdida de solución por el mecanismo de filtración, ya que, tanto en el ripio como en la extracción de la pulpa en los intervalos de tiempo, queda solución retenida y en pequeña proporción considerar la pérdida de material por la efervescencia producto de la reacción.

Lo anterior se consideró para todas las pruebas experimentales, pero para las pruebas en las que se trabajó a altas temperaturas existe un factor perjudicial en el sistema del reactor abierto, ya que se determinó la existencia de evaporación.

5.2.2. Porcentaje de recuperación del cobre para la Prueba 2

La siguiente tabla resume los parámetros obtenidos y mediciones experimentales:

Tabla 10: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 2).

	Código	Tiempo (min)	pH	Gramos de Cu^{+2} (g)	Recuperación
Prueba N2	PLS5	5'	1,94	1,88	83,76%
	PLS6	15'	1,96	1,99	88,59%
	PLS7	30'	1,98	2,00	89,37%
	PLS8	60'	2,24	1,98	88,36%

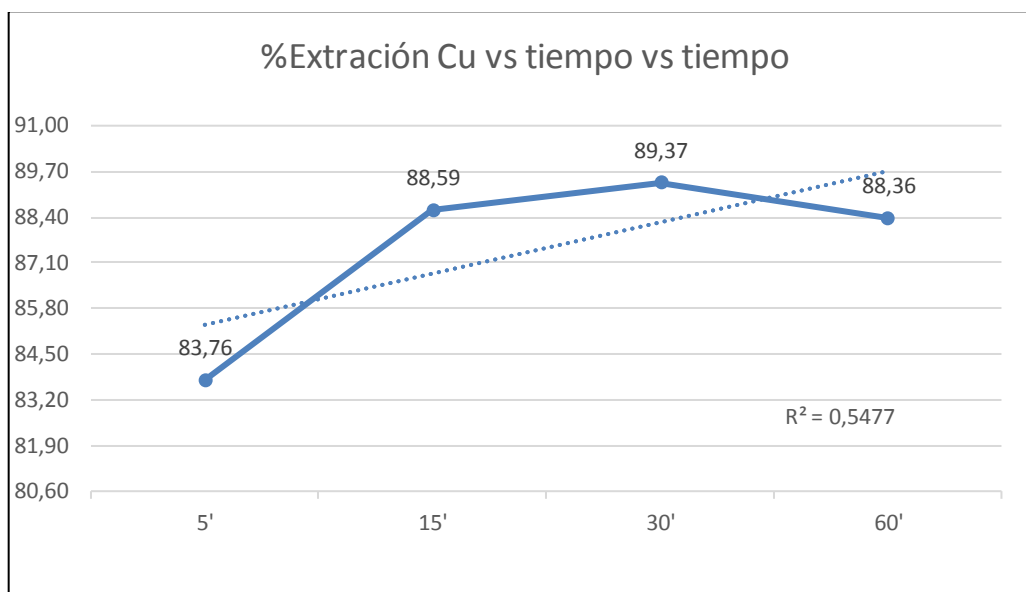


Gráfico 2: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 2.

Con respecto al gráfico 2, hay que considerar la concentración de ácido para esta prueba fue el doble, por ende, se espera una mayor disolución del cobre, debido a esto, se muestra un peak en el minuto 30 con un valor de 89,4%. Luego se observa una disminución en el porcentaje de recuperación, esto se discutirá en más detalle en la siguiente sección 5.4. En general, durante las pruebas ocurre en varias oportunidades lo mencionado anteriormente cuando se trabaja a 100 g/L del reactivo.

La recuperación del cobre en la última muestra líquida indica un 88,36%. Cabe destacar que el porcentaje de solubilidad es 86,67% según los análisis químicos

de la tabla 7, y que el 13,33% restante quedo en la pulpa. Siendo la solubilidad más alta de las experiencias.

5.2.3. Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 3

La siguiente tabla resume los parámetros obtenidos y mediciones experimentales:

Tabla 11: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 3).

	Código	Tiempo (min)	pH	Gramos de Cu^{+2} (g)	Recuperación
Prueba N3	PLS9	5'	2,50	1,14	73,27%
	PLS10	15'	2,80	1,22	79,81%
	PLS11	30'	2,87	1,34	88,58%
	PLS12	60'	2,95	1,32	88,15%

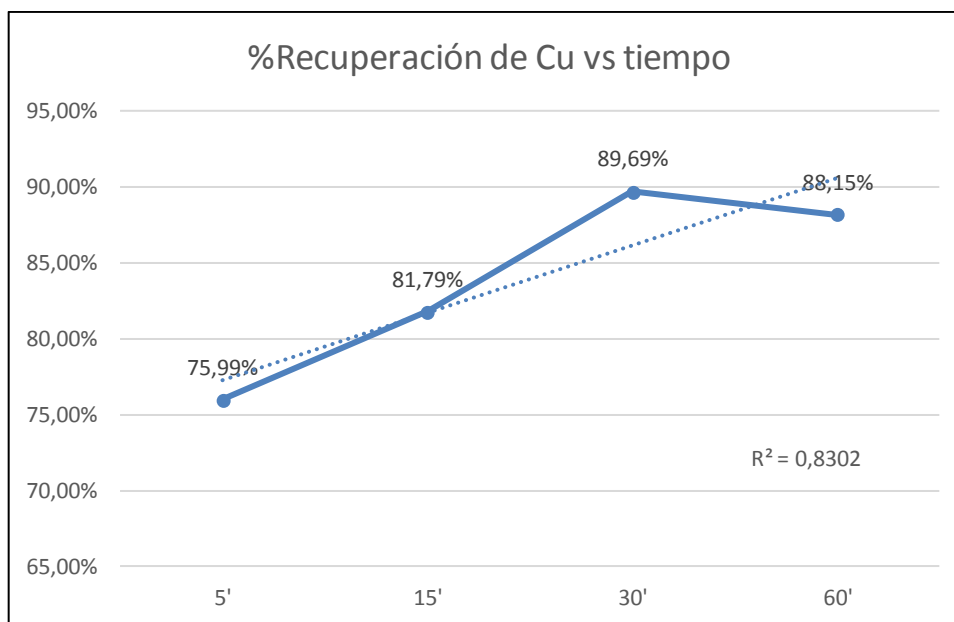


Gráfico 3: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 3.

Respecto al gráfico 3, se puede mencionar que existen pérdidas de volumen considerables atribuibles a la evaporación y retención en el mecanismo de filtración, pero aun así se obtuvieron altas recuperaciones. También hay que

mencionar que desde este punto la ley de cabeza es de 0,2% de Cu, en consecuencia, la cantidad de cobre total en estas pruebas es menor en relación a las dos primeras.

Existe una pequeña disminución en el porcentaje de recuperación al término de la prueba; no se puede determinar cuantitativamente debido a que faltaron análisis químicos por efectuar, como el ion férrico y la medición con exactitud de los protones de H^+ disponibles había para cada tiempo, pero se puede explicar probablemente por la disminución del Eh en el sistema, la evaporación, o por el fenómeno de preg-robbing.

La disolución del cobre recuperado en la última muestra líquida indica un 88,15%. Cabe destacar que el porcentaje de solubilidad es 85% según los análisis químicos de la tabla 7, y que el 15% restante quedo en la pulpa.

5.2.4. Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 4

La siguiente tabla resume los parámetros obtenidos y mediciones experimentales:

Tabla 12: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 4).

	Código	Tiempo (min)	pH	Gramos de Cu^{+2} (g)	Recuperación
Prueba N4	PLS13	5'	2,40	1,15	77,04%
	PLS14	15'	2,46	1,19	79,72%
	PLS15	30'	2,50	1,20	80,30%
	PLS16	60'	2,60	1,24	82,85%

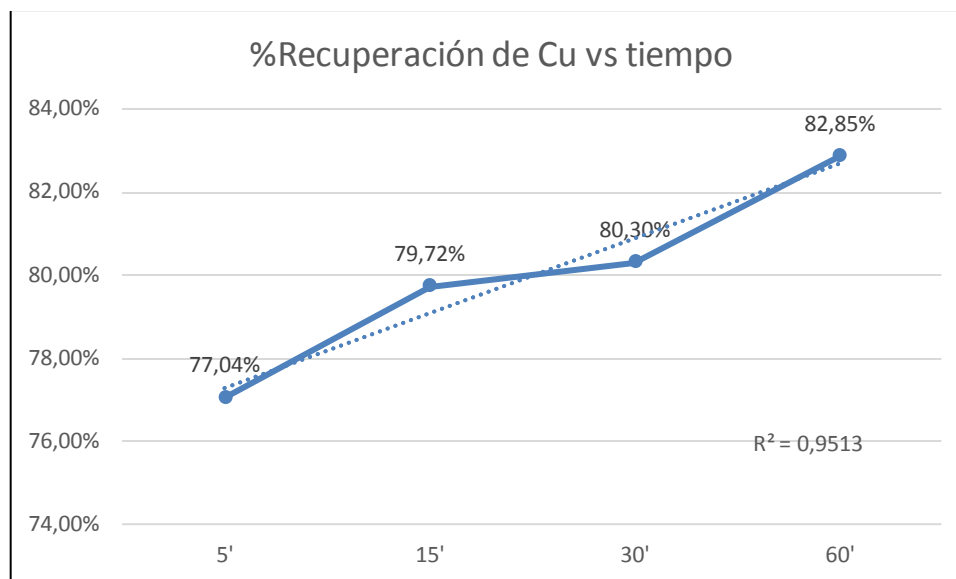


Gráfico 4: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 4.

Respecto al gráfico 4, fue la recuperación más linealizada de las pruebas, siendo que no se obtuvieron los porcentajes de recuperación esperados dados las condiciones en el cual estaba siendo lixiviado el relave. Se puede observar que al final de la prueba el porcentaje de recuperación del cobre alcanzó es 82,9%, y que en relación a los otros porcentajes este es el más bajo. Cabe destacar que el porcentaje de solubilidad es 85% según los análisis químicos de la tabla 7, y que el 15% restante quedo en la pulpa.

Haciendo una comparación entre el pH de la tabla 10 y la tabla 12, en el que se utilizó la misma concentración de ácido sulfúrico, pero a distintas temperaturas, se puede observar que el pH de la prueba 2 es menor que la prueba 4. Esto indica que los protones $[H^+]$ fueron consumidos más rápido en la prueba 4, en donde la temperatura es el doble. Las condiciones de cinética son favorables para que el ácido reaccione en función de la temperatura, tal como lo indica la ecuación de Arrhenius.

Lo anterior no se ve reflejada en la espontaneidad de las reacciones de cobre y en el aumento de la disolución, por ende, se puede deducir que la ganga presente se ve favorecida por la alta concentración del reactivo y la temperatura,

provocando que se den los potenciales oxidantes para lixiviar la ganga que era menos soluble, aumentando el pH en la pulpa en la prueba 4.

Sin embargo, esta observación entrega la hipótesis que, en un sistema abierto, a una alta concentración de reactivo y temperatura sobre 50°C, el cambio del pH produce una inestabilidad en el Eh sobre las moléculas de cobre, además que el porcentaje de evaporación provoca la disminución en la recuperación final de cobre disuelto como se presenta justamente comparando los gráficos; 2 y 4, 2 y 6, en el que la temperatura aumenta y la concentración de reactivo es alta.

5.2.5. Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 5

La siguiente tabla resume los parámetros obtenidos y mediciones experimentales:

Tabla 13: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 5).

	Código	Tiempo (min)	pH	Gramos de Cu ⁺² (g)	Recuperación
Prueba N5	PLS17	5'	3,46	1,13	75,59%
	PLS18	15'	3,55	1,27	81,91%
	PLS19	30'	3,62	1,23	82,45%
	PLS20	60'	3,74	1,31	87,69%

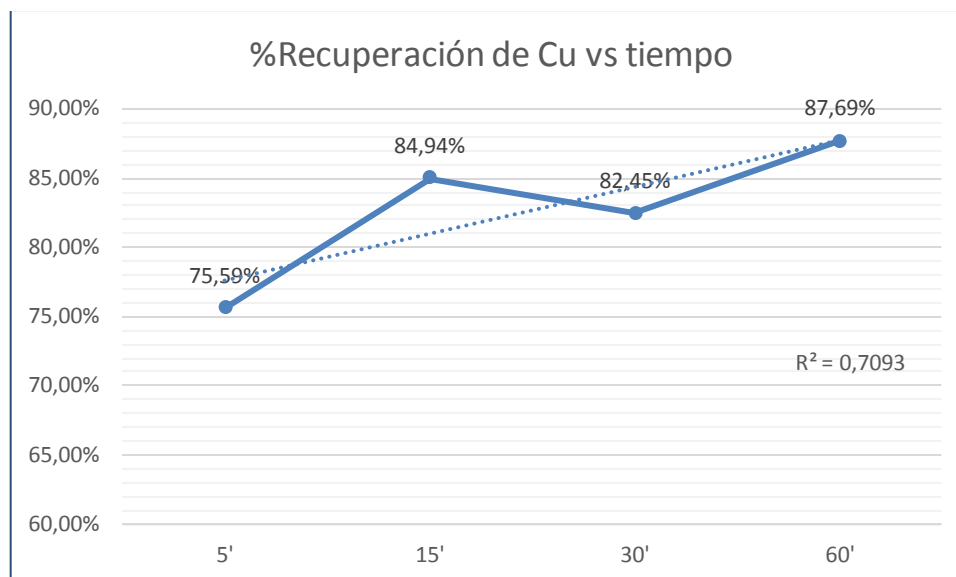


Gráfico 5: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 5.

Respecto al gráfico 5, se observa una aceptable correlatividad en los datos, y que bajo las condiciones oxidantes de la prueba se obtuvieron altas recuperaciones de cobre disuelto recuperado en la última muestra líquida con un valor de 88%. Cabe destacar que el porcentaje de solubilidad es 80% según los análisis químicos de la tabla 7, y que entre el 20% restante quedo en lo en la pulpa o se volatilizó.

En esta prueba experimental se hizo notar el efecto de la temperatura con respecto al volumen de la solución, debido al alto porcentaje de evaporación.

Sin embargo, pese a estas dificultades operacionales que se pueden evitar, se obtuvieron altas recuperaciones de cobre disuelto.

5.2.6. Porcentaje de recuperación del cobre para la prueba 6

La siguiente tabla resume los parámetros obtenidos y mediciones experimentales:

Tabla 14: Resumen de los datos obtenidos experimentalmente (prueba 6).

	Código	Tiempo (min)	pH	Gramos de Cu^{+2} (g)	Recuperación
Prueba N6	PLS21	5'	2,34	1,03	70,09%
	PLS22	15'	2,50	1,35	91,61%
	PLS23	30'	2,61	1,23	82,70%
	PLS24	60'	2,70	1,25	83,48%

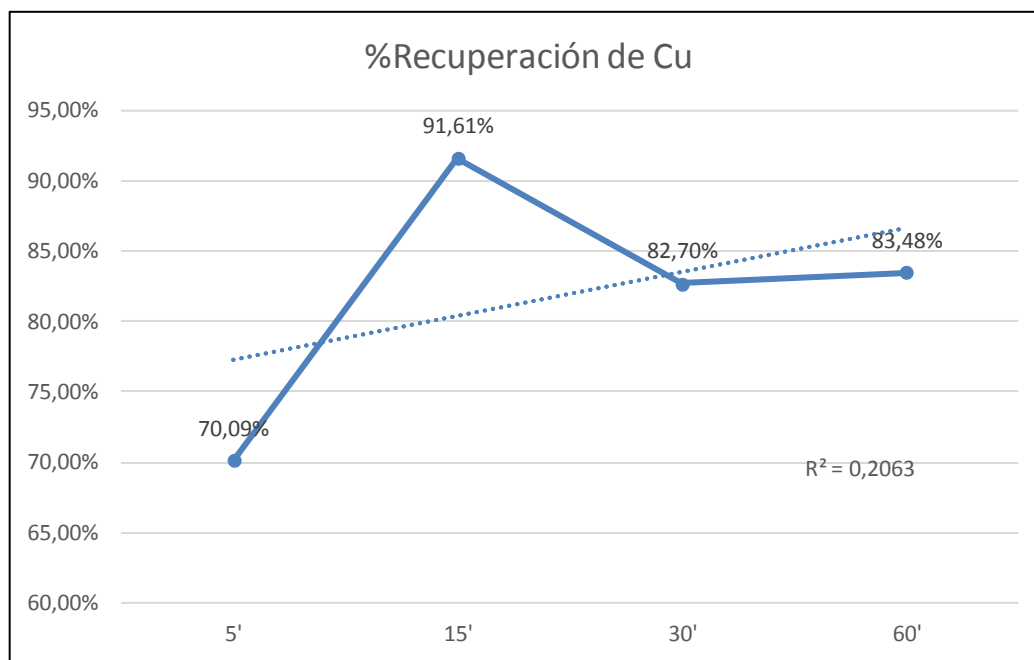


Gráfico 6: % de recuperación v/s tiempo para la prueba 6.

Respecto al gráfico 6, se observa la menor correlación de los datos experimentales, si bien puede ser explicado por algún factor de error humano al extraer las muestras o en el mismo análisis químico, pero sistemáticamente tiene una explicación cinética en la tendencia elevada del porcentaje de recuperación entre los puntos en un comienzo de la experiencia. Podría decirse que es debido a un shock de potencial oxidante en el sistema, ya que se encuentra a una alta concentración inicial de reactivo, además que se trabaja a una temperatura promedio de 75°C lo que favorece notablemente en la velocidad de reacción en las especies de cobre presentes al inicio de la prueba.

Finalmente, la muestra líquida obtuvo una recuperación de cobre disuelto en un valor de 83,48%. El porcentaje de solubilidad es 80% según los análisis químicos de la tabla 7, y que 20% restante quedo en lo en la pulpa.

5.3. Determinación de E_a para $[H^+]$

Durante la lixiviación de relaves en cada instante están ocurriendo reacciones químicas y electroquímicas, en que la mayoría son intermedias y casi imperceptibles, a menos que se haga un completo seguimiento del mecanismo de reacción (reacciones intermedias) con análisis químico para todos los reactivos (H^+ , Fe^{+3} , Cl^-) y los productos, para que aporten información de reacción-concentración en el tiempo, donde finalmente influyen en la cinética de lixiviación. Además, se puede complementar con análisis mineralógicos para determinar que especies minerales se están disolviendo y cuales se están produciendo.

Las reacciones contemplan un consumo significativo de ácido sulfúrico, como se demuestra experimentalmente, a medida que el pH aumenta disminuye la concentración de $[H^+]$ en la pulpa en el tiempo.

Los parámetros sobre la cinética de reacción, como la constante de velocidad con su respectivo $\ln(k)$ y la energía de activación para la reacción elemental del $[H^+]$ se presenta en la siguiente tabla en función del tiempo:

Tabla 15: Parámetros de la cinética de reacción para $[H^+]$.

T °C	T (K)	k (1/s)	1/T	ln(k)	m	Ea (kcal/mol)
25	298,15	0,0002764	0,0034	-8,1938	-8,33001	0,016544703
50	323,15	0,0002772	0,0031	-8,1906		
75	348,15	0,0002775	0,0029	-8,1898		

El cálculo de la constante de velocidad (k) en la prueba a 25°C, se realizó utilizando las velocidades de reacción medida experimentalmente en las pruebas 1 y 2, en función de la molaridad inicial y final de H^+ en el tiempo, con el cálculo respectivo del orden de la reacción (ver anexo 8.3). Esto para todo el intervalo de

temperaturas, permitiendo calcular $\ln(k)$, que junto a $1/T$ se puede graficar y obtener la pendiente de la recta respectiva. Una vez representada gráficamente la recta, con la pendiente es posible calcular la energía de activación, como se muestra en el gráfico 8.

Podemos apreciar que la constante de velocidad efectivamente es mayor al aumentar la temperatura en el sistema (gráfico 7).

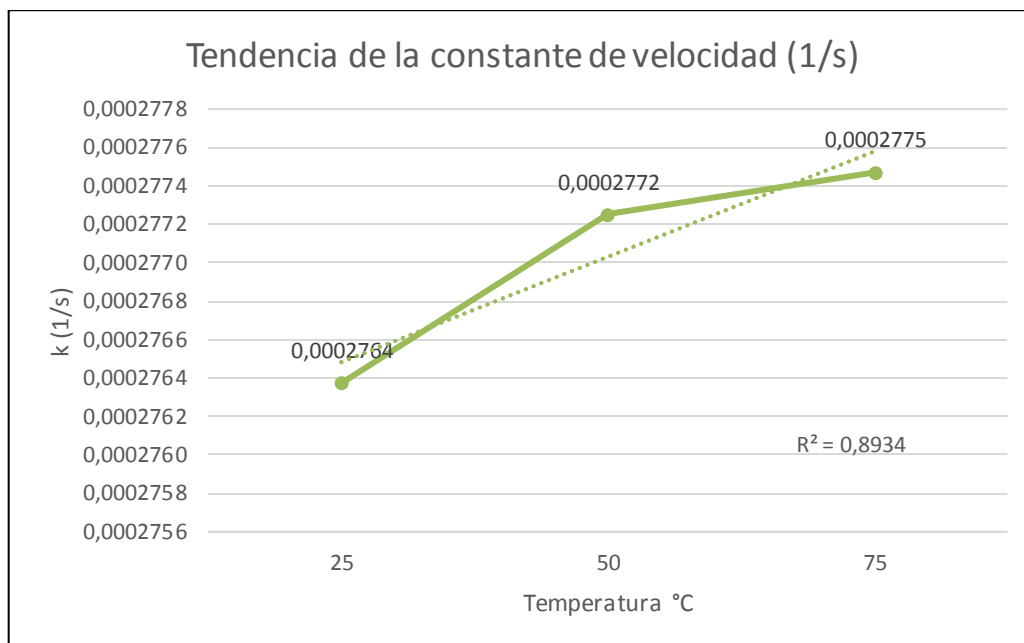


Gráfico 7: Tendencia de la constante de velocidad en función de la temperatura para $[H^+]$.

Respecto al gráfico 7, la tendencia en el aumento de la velocidad de reacción si bien no es circunstancialmente alta, existe efectivamente una pendiente positiva que indica el aumento de la cinética de lixiviación para $[H^+]$.

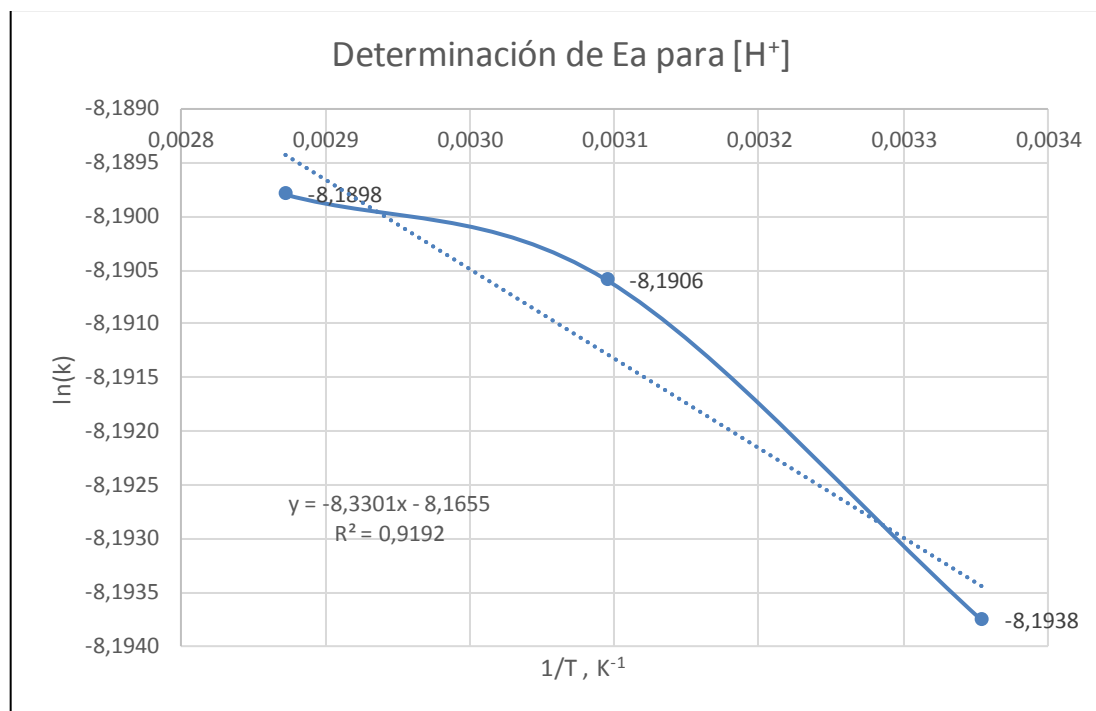


Gráfico 8: Determinación de E_a para $[H^+]$, $\ln(k)$ v/s $1/T$.

La pendiente de la ecuación de la recta es negativa en el cual el producto de este valor con $-E_a/R$ resulta una energía de activación global de 0,0166 kcal/mol, esto indica que la energía mínima necesaria para que ocurran las reacciones es muy baja, por lo tanto, la velocidad de reacción es muy alta. La interpretación de este valor es que la etapa limitante de reacción es por control difusional, por lo tanto, la velocidad de reacción está ligada en la adsorción de los reactivos hacia la interfase sólido-líquido.

También se calculó la pendiente de la recta entre los intervalos de temperatura 25-50°C y 50-75°C, en el cual dieron valores de 0,0242 kcal/mol y 0,00701 kcal/mol respectivamente. Se aprecia que dadas las condiciones operacionales en el segundo intervalo la energía de activación es considerablemente menor en relación a las otras, esta información es de suma importancia, ya que se demuestra que la energía suministrada por el calor disminuye la barrera energética para que las moléculas reaccionen efectivamente y formen productos dentro del reactor.

5.4. Determinación de Ea para $[Cu^{+2}]$

Antes de exponer los resultados de los parámetros cinéticos para determinar Ea para $[Cu^{+2}]$, se debe poner en manifiesto que el modelo ocupado es el mismo que se encuentra en los antecedentes bibliográficos, pero existe incongruencias en los datos, ya que en la tabla 7 existen diferentes leyes de cabeza que no son representativos, como se muestra en las concentraciones de las muestras líquidas de la tabla 6. Se observa que en las pruebas 3,4,5 y 6 se obtuvo menores concentraciones de Cu^{+2} , provocando interferencias en la velocidad de reacción en los intervalos de temperatura (ver anexo 8.4).

Aun así, se puede calcular la constante de velocidad y la energía de activación, pero hay que tener en consideración estas interferencias que influyen significativamente en la cinética de lixiviación, como se discutirán más adelante.

Los parámetros sobre la cinética de reacción, como la constante de velocidad con su respectivo $\ln(k)$ y la energía de activación para la reacción elemental del $[Cu^{+2}]$ se presenta en la siguiente tabla en función del tiempo.

Tabla 16: Parámetros de la cinética de reacción para $[Cu^{+2}]$.

T °C	T (K)	k (1/s)	1/T	ln(k)	m	Ea (kcal/mol)
25	298,15	0,000397102	0,00335402	-5,52873386	-3529,1	7,01
50	323,15	2,55156E+22	0,00309454	51,5935779		
75	348,15	0,001108848	0,00287233	-6,80443373		

No se analizará la constante de velocidad (k) en el rango de temperatura 25-50°C, porque genera un punto de inflexión que no corresponde a la tendencia exponencial que debe tener k al aumentar la temperatura. Esto se puede explicar porque las pruebas 3 y 4, en esta última no se disolvió la cantidad de cobre esperada aun cuando existían todas las condiciones favorables, esto se puede dar por bastantes factores, pero se puede explicar principalmente por el preg-robbing ya que la ganga contiene grandes proporciones de arcillas, entre las cuales existen algunas que actúan con propiedades de intercambiadores iónicos,

re-atrapando el cobre recién disuelto, dado que se dieron las condiciones lixiviantes para que la ganga que no reaccionaba al trabajar a 50 g/L se faciliten al tratar el relave a 100 g/L debido a que existe mayor disponibilidad de protones H^+ en la pulpa. En consecuencia, que ocurra mayores reacciones de hidrólisis lo que significa generación de arcillas y arenas.

Lo anterior también ocurre para las pruebas 5 y 6 en que en esta última no se detectaron las concentraciones de Cu^{+2} esperadas.

Otro factor que se debe considerar en el Eh en el sistema, ya que como ocurren reacciones secundarias que alteran el potencial redox provoca que disminuya, y en consecuencia precipite el cobre disuelto, porque además al aumentar el pH de la pulpa puede ocurrir la detención de la reacción por razones físicas, produciéndose un bloqueo irreversible en el avance de la disolución del cobre, como ocurriría al precipitar un producto de hidrólisis de carácter insoluble.

También una variable que traer consecuencias en la velocidad de reacción de los productos, es la evaporación que ocurre entre los 50-70°C, como se mencionó anteriormente, esto provoca evaporación de otros reactivos que influyen en la cinética de lixiviación.

La pendiente de la ecuación de la recta es negativa en el cual el producto de este valor con $-E_a/R$ resulta una energía de activación global de 7,01 kcal/mol, esto indica que la energía mínima necesaria para que ocurran las reacciones de disolución del cobre es alta, por lo tanto, la velocidad de reacción es medianamente lenta, pero existe márgenes de error en las pruebas, por el cual no es cien por ciento representativo este valor. La interpretación de la energía de activación obtenida es que la etapa limitante de reacción es por control químico, por lo tanto, la velocidad de reacción está ligada en la reacción química en la interfase. Pero también existe una etapa controlante como lo es la difusión de los productos, en este caso el cobre, hacia el seno de la solución, esto significa que el cobre disuelto lo atrapen las arcillas en una baja concentración, provocando la disminución del porcentaje de recuperación en los últimos tiempos de las pruebas.

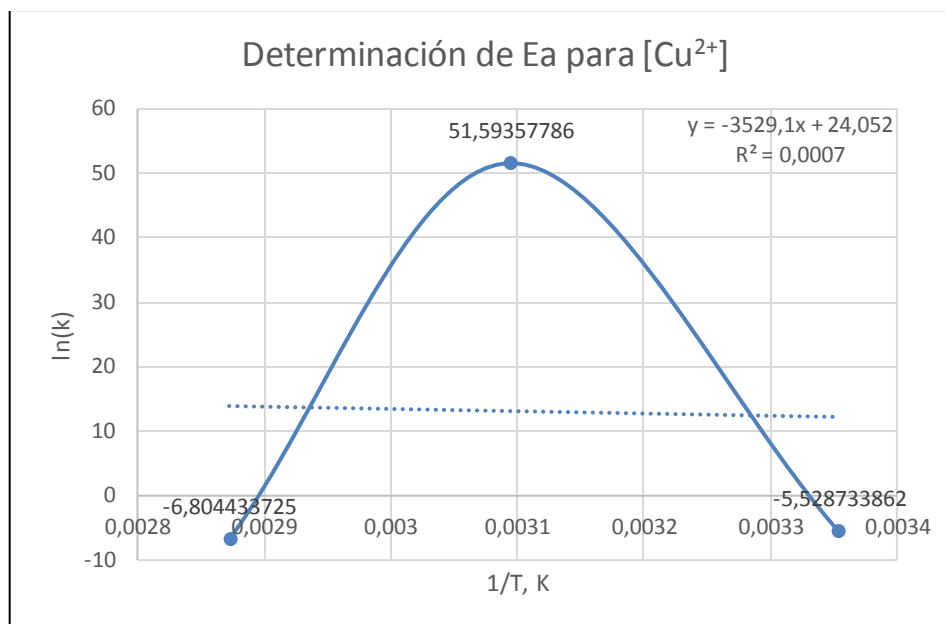


Gráfico 9: Determinación de E_a para $[Cu^{2+}]$, $\ln(k)$ v/s $1/T$.

El gráfico 9, corresponde a como se mueve la constante de velocidad en los intervalos de temperatura que se trabajó. Ahora bien, no debiera tener esta tendencia, ya que la teoría indica que al aumentar la temperatura k tiende a aumentar significativamente. Lo anterior, no pude comprobarse dado las condiciones de trabajo, principalmente porque se trabajó con un reactor abierto, provocando la pérdida de material; ya sea líquido por la evaporación, y ya sea sólido por la efervescencia al contactar una solución ácida con un relave sumamente alterado.

6. Conclusiones y recomendaciones para estudios posteriores

6.1. Conclusiones

El estudio experimental a escala de laboratorio correspondiente a la lixiviación por agitación de relaves a distintas temperaturas/concentraciones H_2SO_4 , y a presión atmosférica permite determinar resultados sobre la oxidación de cobre y la cinética química, destacando lo siguiente:

El estudio de lixiviación de relave tiene potencial de ser viable técnicamente, y marcar una innovadora tendencia en el tratamiento de residuos mineros, aunque bajo las condiciones estudiadas es fundamental seguir profundizando en el tema. Con respecto al detalle de la investigación, se deduce lo siguiente:

- La tasa de solubilidad del cobre, analizado desde un punto de vista termodinámico, cinético y másico, presentan a las condiciones estudiadas un control de tipo químico, hecho que provoca que las recuperaciones metalúrgicas no logren recuperar todo el cobre de las muestras. No se puede demostrar cuantitativamente debido a las interferencias y al no contar con análisis químico y mineralógico exhaustivo, también existe una etapa controlante como lo es la difusión del producto (Cu^{2+}) hacia el seno de la solución, por el cual se puede interpretar que el proceso de lixiviación tiene un control mixto.
- Las inferencias que se pueden destacar respecto a la determinación de la constante de velocidad; son la evaporación y efervescencias de la pulpa, la posibilidad de que el potencial de oxidación disminuya y por último el fenómeno de preg-robbing.
- Para evitar interferencias que provocan incertidumbre en los resultados, respecto a las arcillas que contiene la ganga, se recomienda hacer un tratamiento previo, por medio de un proceso de flotación selectiva de minerales de silicato altamente reactivos con el ácido.

- El tiempo óptimo de lixiviación para un relave (25°C - 50°C) es a los 30 minutos. Mientras que entre los 50°C – 75°C el tiempo óptimo es los 15 minutos aproximadamente.
- Respecto a la cinética de reacción del reactivo se comportó de acuerdo a lo establecido por la ecuación de Arrhenius, obteniéndose los resultados esperados, concluyendo que la etapa controlante es por difusión.
- La recta de las constantes de velocidad para $[Cu^{+2}]$ puede ser ajustada y tener mayor representatividad, además de aumentar la confiabilidad de los datos; primero duplicando las pruebas y análisis químicos, segundo utilizando un reactor cerrado para evitar pérdidas de volumen.

6.2. Recomendaciones para estudios posteriores

El posicionamiento de las tecnologías, para ser analizadas a escala industrial, requiere sin duda tener mayor investigación, a fin de obtener datos más robustos, todo para completar la información actual, que permita disminuir el riesgo y la incertidumbre operacional de estas tecnologías en su aplicación.

Dentro de las recomendaciones a considerar en la realización de futuras investigaciones, se propone:

- Estudiar el extenso comportamiento del oxígeno en la lixiviación de relaves.
- Analizar y estudiar cómo afecta el arrastre de reactivos de flotación en la lixiviación de relaves en forma directa.
- Determinar modelos cinéticos matemáticos concretos bajo la influencia de la concentración de agentes oxidantes como el ion cloruro y el ion férrico.
- Extraer la composición que altera el relave, como las arcillas, por medio de un tratamiento previo y ver cómo afecta a la lixiviación de un relave.
- Determinar que reactor de lixiviación por agitación es mejor, por el cual se insta a comprar en principio la tecnología Pachuca versus Autoclave.

7. Referencias bibliográficas

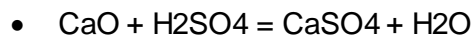
- Arenas F., A. (1985). *Hidrometalurgia del cobre*. Antofagasta.
- Atkins, P. (2011). *Physical chemistry for the life science* (2 ed.). New York.
- Cáceres Aravena , G. (2007). *Introducción a la hidrometalurgia*. Atacama.
- Consa Ferrer, J. A. (s.f.). *Reacciones Sólido-Fluido no catalíticas*. San vicente, España.
- Guzmán, R. A. (2017). *Caracterización de la cinética de reacción y desactivación del proceso de lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 70°C*. Tesis, Santiago.
- Izquierdo, J. F. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Barcelola: Ediciones universitarias de Barcelona.
- Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las reacciones químicas*.
- Ley, P. N. (2016). Desde el cobre a la innovación . *Fundación Chile y Programa Alta Ley*.
- Ley, P. N. (2016). Programa Nacional de Minería Alta Ley. *Desde el cobre a la innovación*.
- Logan, S. R. (2000). *Fundamentos de cinética química* .
- Mihovilovic, E. D. (2001). *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones*.
- Parker, A. J. (1981). *Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions*. New york.
- Parviainen, A. (2009). *Tailings mineralogy and geochemistry at the abandoned Haveri Au-Cu mine, SW finland*. Tesis, Finland.
- Quispe, D. A. (2015). *Estudio para lixiviación de relaves de flotación en la minería Caraveli*. Tesis, Universidad Nacional de San Agustín, Perú.
- Ramírez Pérez, P. A. (2014). *Lixiviación de minerales por agitación y percolación*. Universidad Industrial de Santander, Bogotá.

- Rubio, D. I. (2015). *Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales*. Revista Ingeniería y Región , Santiago.
- Tshilombo, A. F. (2004). *Mechanism and kinetics of chalcopyrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching*. Tesis, Department of materials Engineering, Vancouver.
- Warren, G. W. (1992). *Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions*.

8. Anexos

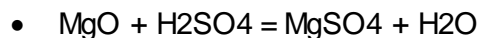
8.1. Cálculo del consumo de ácido teórico

Los siguientes resultados se calcularon ideando un modelo de balance metalúrgico en base a la información mineralógica extraída de SERNAGEOMIN. Con las siguientes reacciones, se obtuvo el consumo total de ácido sulfúrico (kg H₂SO₄/ton relave) para la mayoría de las reacciones que ocurren en la lixiviación.

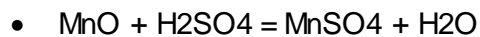


	CaO	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	H ₂ O	Ca+	Ca+ (g/L)
Masa (ton)	2,6E-05	4,6E-05	6,4E-05	8,4E-06	1,9E-05	11,9330
Moles (Mmo)	4,7E-07	4,7E-07	4,7E-07	4,7E-07		

Cabe destacar que se utilizaron porcentaje de recuperaciones estimados por fuentes bibliográficas.



	MgO	H ₂ SO ₄	MgSO ₄	H ₂ O	Mg+	Mg+ (g/L)
Masa (ton)	4,4E-06	1,1E-05	1,3E-05	1,9E-06	2,6E-06	1,7
Moles (Mmol)	1,1E-07	1,1E-07			1,1E-07	



	MnO	H ₂ SO ₄	MnSO ₄	H ₂ O	Mn+	Mn+(g/L)
Masa (ton)	2,8E-06	3,9E-06	6,0E-06	7,2E-07	2,2E-06	1,4
Moles (Mmol)	4,0E-08	4,0E-08			4,0E-08	



	Na ₂ O	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	Na+	Na+ (g/L)
Masa (ton)	9,1E-08	1,4E-07	2,1E-07	2,6E-08	6,7E-08	0,0428
Moles (Mmol)	1,5E-09	1,5E-09				



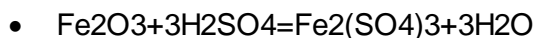
	CuO	H ₂ SO ₄	CuSO ₄	H ₂ O	Cu+	Cu+ (g/L)
Masa (ton)	2,7E-06	3,3E-06	5,4E-06	6,1E-07	2,2E-06	1,3736
Moles (Mmol)	3,4E-08	3,4E-08	3,4E-08			



	K ₂ O	H ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O	K ⁺	K ⁺ (g/L)
Masa (ton)	3,1E-06	3,2E-06	5,7E-06	5,9E-07	1,3E-06	0,8
Moles (Mmol)	3,3E-08	3,3E-08				



	H ₂ O	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	PO ₄ -2	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ (g/L)
Masa (ton)	1,8E-07	1,4E-06	9,8E-07	3,0E-08	9,8E-07	0,6
Moles (Mmol)		1,0E-08				



	Fe ₂ O ₃	3H ₂ SO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	3H ₂ O	Fe ⁺	Fe ⁺ (g/L)
Masa (ton)	3,6E-06	6,5E-06	8,9E-06	1,2E-06	1,2E-06	0,8
Moles (Mmol)		2,2253E-08	2,2253E-08			

Por lo tanto, la sumatoria de las toneladas de ácido sulfúrico (rojo) consumido en función del relave se muestra en la tabla 8.

8.2. Cálculo en adición la de ácido sulfúrico al reactor

Tabla 17: Datos utilizados para las experiencias. Parámetros operacionales e información del relave.

	Parámetros experiencias (50 g/L)	Parámetros de las experiencias (100 g/L)	Unidades
Vol. Reactor	2000	2000	ml
Masa seca Mat.	747,2	747,2	g
Vol seco Mat.	271,7	271,7	ml
Pureza Mat.	1	1	%
Dens. Especifica Mat.	2,75	2,75	g/ml
Concentración H ₂ SO ₄	50	100	g/L
Molaridad H ₂ SO ₄	0,6	1,29	M
Masa seca H ₂ SO ₄	102	204,1	g
Vol seco H ₂ SO ₄	55,5	111	ml
Pureza H ₂ SO ₄	0,98	0,98	%
Dens. Especifica H ₂ SO ₄	1,84	1,84	g/ml
PM H ₂ SO ₄	98,1	98,1	g/mol
Esteq. H ₂ SO ₄	1	2	mol
Masa seca H ₂ O	1672,8	1617,4	g
Vol seco H ₂ O	1672,8	1617,4	ml
Pureza H ₂ O	100	100	%

Dens. Especifica H2O	1	1	g/ml
----------------------	---	---	------

Se expondrá el procedimiento del cálculo del volumen de ácido sulfúrico añadido en el reactor. Este mismo cálculo se utilizó para el ácido a 100 g/L.

Primero se calculó la cantidad de ácido en gramos:

$$Masa\ H_2SO_4 = \frac{[Concentración\ H_2SO_4] * Volumen\ del\ reactor\ (L)}{Pureza\ H_2SO_4}$$

$$Masa\ H_2SO_4 = \frac{50\ \frac{g}{L} * 2\ L}{98\%} = 102\ g$$

En volumen seco que se agregó al reactor:

$$Volumen\ seco\ H_2SO_4 = \frac{Masa\ seca\ (g)}{Densidad\ (\frac{g}{ml})}$$

$$Volumen\ seco\ H_2SO_4 = 55\ ml$$

Por último, se obtuvo la molaridad en el volumen de agua:

$$M = \frac{moles\ estequiométricos\ (mol)}{Volumen\ solución\ (L)}$$

$$moles\ esteq = \frac{masa\ seca\ (g)}{peso\ molecular\ (\frac{g}{mol})} = 1,04\ mol\ de\ H_2SO_4$$

Finalmente,

$$M = \frac{1,04\ mol}{1,67\ L} = 0,6293\ mol/L$$

8.3. Procedimiento de la obtención de la constante de velocidad para [H⁺]

La siguiente ecuación se utilizó para el cálculo de todas las velocidades de reacción, utilizando la molaridad correspondiente:

$$v = \frac{[H^+]_{final} - [H^+]_{inicial}}{\Delta t}$$

EXP 1			EXP 2		
H+ (mol/L)	Tiempo (s)	Velocidad media general (mol/L*s)	H+ (mol/L)	Tiempo (s)	Velocidad media general (mol/L*s)
0,62192875	0	0,000171702	1,28650715	0	0,000355757
0,0051404	300		0,011376	300	
0,0050119	900		0,010965	900	
0,0041687	1800		0,010375	1800	
0,0038019	3600		0,005781	3600	

EXP 3			EXP 4		
H+ (mol/L)	Tiempo (s)	Velocidad media general (mol/L*s)	H+ (mol/L)	Tiempo (s)	Velocidad media general (mol/L*s)
0,62192875	0	0,000172446	1,28650715	0	0,000356665
0,00316228	300		0,00398107	300	
0,00158489	900		0,00346737	900	
0,00134896	1800		0,00316228	1800	
0,00112202	3600		0,00251189	3600	

EXP 5			EXP 6		
H+ (mol/L)	Tiempo (s)	Velocidad media general (mol/L*s)	H+ (mol/L)	Tiempo (s)	Velocidad media general (mol/L*s)
0,62192875	0	0,000172707	1,28650715	0	0,000356813
0,00034995	300		0,00457088	300	
0,00028184	900		0,00317687	900	
0,00024044	1800		0,00244906	1800	
0,00018197	3600		0,00198153	3600	

A continuación, se mostrarán las constantes de velocidad con su respectivo orden de reacción:

	H ⁺ (mol/L)	velocidad inicial (mol/L*s)	Orden de la reacción	k1 (1/s)
EXP 1	0,621928752	0,000171702	1,002240008	0,00027637
EXP 2	1,286507154	0,000355757		

	H ⁺ (mol/L)	velocidad inicial (mol/L*s)	Orden de la reacción	k2 (1/s)
EXP 3	0,621928752	0,000172446	0,999795463	0,00027725
EXP 4	1,286507154	0,000356665		

	H ⁺ (mol/L)	velocidad inicial (mol/L*s)	Orden de la reacción	k3 (1/s)
EXP 5	0,621928752	0,000172707	0,998281937	0,00027747
EXP 6	1,286507154	0,000356813		

8.4. Procedimiento de la obtención de la constante de velocidad para [Cu⁺²]

EXP 1			EXP 2		
Cu ⁺²	Tiempo	Velocidad media general (mol/L*s)	Cu ⁺²	Tiempo	Velocidad media general
0	0	5,68357E-06	0	0	5,1152E-06
0,01948502	300		0,01828884	300	
0,01942206	900		0,0190758	900	
0,01945354	1800		0,01894989	1800	
0,02046084	3600		0,01841476	3600	

EXP 3			EXP 4		
Cu+2	Tiempo	Velocidad media general (mol/L*s)	Cu+2	Tiempo	Velocidad media general
0	0	4,31077E-06	0	0	3,8648E-06
0,0127172	300		0,01262277	300	
0,01391337	900		0,01315789	900	
0,01558172	1800		0,01334676	1800	
0,01551876	3600		0,01391337	3600	

EXP 5			EXP 6		
Cu+2	Tiempo	Velocidad media general (mol/L*s)	Cu+2	Tiempo	Velocidad media general
0	0	4,43668E-06	0	0	3,9698E-06
0,0127172	300		0,01164694	300	
0,01466885	900		0,01548728	900	
0,01454294	1800		0,01400781	1800	
0,01597205	3600		0,01429111	3600	

A continuación, se mostrarán las constantes de velocidad con su respectivo orden de reacción:

	Cu+2 (mol/L)	Velocidad inicial (mol/L*s)	Orden de la reacción	k1
EXP 1	0,019485016	5,68357E-06	1,663030871	0,00397101
EXP 2	0,018288844	5,11521E-06		

	Cu+2 (mol/L)	Velocidad inicial	Orden de la reacción	k2
EXP 3	0,0127172	4,31077E-06	14,65083718	2,5516E+22
EXP 4	0,012622765	3,86483E-06		

	Cu ²⁺ (mol/L)	Velocidad inicial	Orden de la reacción	k ₃
EXP 5	0,0127172	4,43668E-06	1,264930961	0,00110885
EXP 6	0,01164694	3,96975E-06		